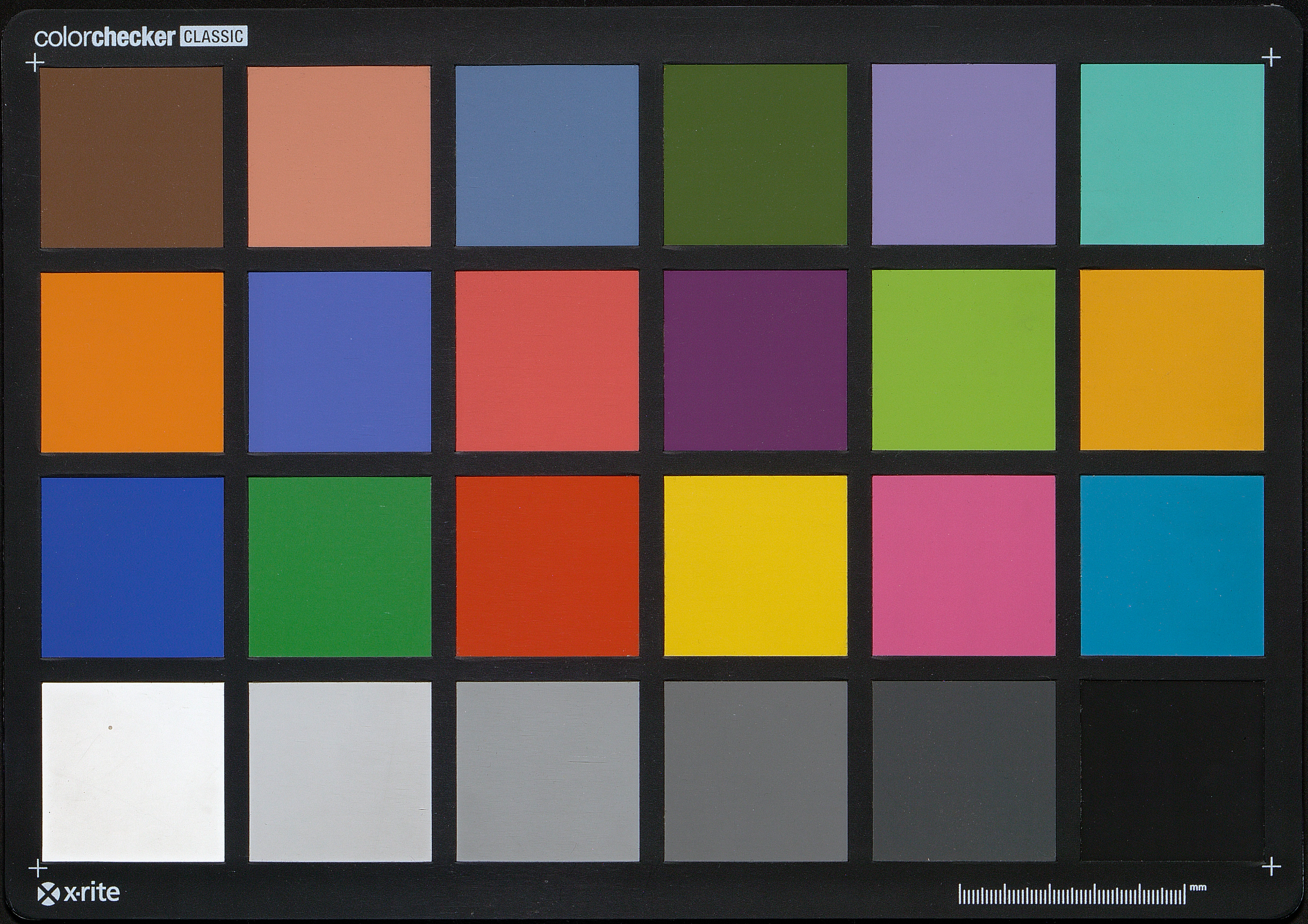

colorchecker CLASSIC
x·rite
mm

Gravé par Erhard Frès

H. & Cie

TABLEAU DES 86 DÉPARTEMENTS

ET DES 362 ARRONDISSEMENTS (SANS L'ALGÉRIE)

(Les chefs-lieux de département dans la seconde colonne sont en PETITES CAPITALES. Les sous-préfectures, en romain ordinaire, et les lieux remarquables, autres que les chefs-lieux d'arrondissement, en *italique*)

DÉPARTEMENTS	ARRONDISSEMENTS
Ain	BOURG, Belley, Gex, Nantua, Trévoux.
Aisne	LAON, Château-Thierry, Saint-Quentin, Soissons, Vervins, *Chauny*.
Allier	MOULINS, Gannat, La Palisse, Montluçon, *Vichy*.
Alpes (Basses-)	DIGNE, Barcelonette, Castellane, Forcalquier, Sisteron, *Manosque*.
Alpes (Hautes-)	GAP, Briançon, Embrun.
Alpes-Maritimes	NICE, Grasse, Puget-Théniers, *Menton*.
Ardèche	PRIVAS, Largentière, Tournon, *Annonay*.
Ardennes	MÉZIÈRES, Rethel, Rocroy, Sedan, Vouziers, *Charleville*.
Ariége	FOIX, Pamiers, Saint-Girons.
Aube	TROYES, Arcis-sur-Aube, Bar-sur-Aube, Bar-sur-Seine, Nogent-sur-Seine.
Aude	CARCASSONNE, Castelnaudary, Limoux, Narbonne.
Aveyron	RODEZ, Espalion, Milhau, Saint-Affrique, Villefranche.
Bouches-du-Rhône	MARSEILLE, Aix, Arles, *Tarascon*.
Calvados	CAEN, Bayeux, Falaise, Lisieux, Pont-l'Évêque, Vire, *Honfleur*.
Cantal	AURILLAC, Mauriac, Murat, Saint-Flour.
Charente	ANGOULÊME, Barbezieux, Cognac, Confolens, Ruffec.
Charente-Inférieure	LA ROCHELLE, Jonzac, Marennes, Rochefort, Saintes, Saint-Jean-d'Angély.
Cher	BOURGES, Saint-Amand, Sancerre, *Vierzon*.
Corrèze	TULLE, Brives, Ussel.
Corse	AJACCIO, Bastia, Calvi, Sartène.
Côte-d'Or	DIJON, Beaune, Châtillon-sur-Seine, Semur, *Auxonne*.
Côtes-du-Nord	SAINT-BRIEUC, Dinan, Guingamp, Lannion, Loudéac, *Tréguier*.
Creuse	GUÉRET, Aubusson, Bourganeuf, Boussac.
Dordogne	PÉRIGUEUX, Bergerac, Nontron, Ribérac, Sarlat.
Doubs	BESANÇON, Baume-les-Dames, Montbéliard, Pontarlier.
Drôme	VALENCE, Die, Montélimart, Nyons.
Eure	ÉVREUX, Les Andelys, Bernay, Louviers, Pont-Audemer.
Eure-et-Loir	CHARTRES, Châteaudun, Dreux, Nogent-le-Rotrou, *Maintenon*.
Finistère	QUIMPER, Brest, Châteaulin, Morlaix, Quimperlé.
Gard	NIMES, Alais, Uzès, Le Vigan, *Beaucaire*.
Garonne (Haute-)	TOULOUSE, Muret, Saint-Gaudens, Villefranche, *Bagnères-de-Luchon*.
Gers	AUCH, Condom, Lectoure, Lombez, Mirande.
Gironde	BORDEAUX, Bazas, Blaye, La Réole, Lesparre, Libourne.
Hérault	MONTPELLIER, Béziers, Lodève, Saint-Pons, *Cette*.
Ille-et-Vilaine	RENNES, Fougères, Montfort, Redon, Saint-Malo, Vitré, *Saint-Servan*.
Indre	CHATEAUROUX, Le Blanc, Issoudun, La Châtre.
Indre-et-Loire	TOURS, Chinon, Loches.
Isère	GRENOBLE, La Tour-du-Pin, Saint-Marcellin, Vienne.
Jura	LONS-LE-SAUNIER, Dôle, Poligny, Saint-Claude, *Salins*.
Landes	MONT-DE-MARSAN, Dax, Saint-Sever.
Loir-et-Cher	BLOIS, Romorantin, Vendôme.
Loire	SAINT-ÉTIENNE, Montbrison, Roanne, *Rive-de-Gier*, *Saint-Chamond*.
Loire (Haute-)	LE PUY, Brioude, Yssingeaux.
Loire-Inférieure	NANTES, Ancenis, Châteaubriant, Paimbœuf, Saint-Nazaire, *Savenay*.
Loiret	ORLÉANS, Gien, Montargis, Pithiviers, *Beaugency*.
Lot	CAHORS, Figeac, Gourdon.

DÉPARTEMENTS	ARRONDISSEMENTS
Lot-et-Garonne	AGEN, Marmande, Nérac, Villeneuve.
Lozère	MENDE, Florac, Marvejols.
Maine-et-Loire	ANGERS, Baugé, Cholet, Saumur, Segré.
Manche	SAINT-LÔ, Avranches, Cherbourg, Coutances, Mortain, Valognes, *Granville*.
Marne	CHALONS, Épernay, Reims, Sainte-Menehould, Vitry-le-François.
Marne (Haute-)	CHAUMONT, Langres, Vassy.
Mayenne	LAVAL, Château-Gontier, Mayenne.
Meurthe-et-Moselle	NANCY, Briey, Lunéville, Toul (Château-Salins et Sarrebourg, du département de la Meurthe, cédés à l'Allemagne).
Meuse	BAR-LE-DUC, Commercy, Montmédy, Verdun.
Morbihan	VANNES, Lorient, Ploermel, Pontivy.
(Moselle, ancien départem.	Partie cédée à l'Allemagne : Metz, Sarreguemines, Thionville.)
Nièvre	NEVERS, Château-Chinon, Clamecy, Cosne.
Nord	LILLE, Avesnes, Cambrai, Douai, Dunkerque, Hazebrouck, Valenciennes.
Oise	BEAUVAIS, Clermont, Compiègne, Senlis.
Orne	ALENÇON, Argentan, Domfront, Mortagne, *Laigle*.
Pas-de-Calais	ARRAS, Béthune, Boulogne, Montreuil, Saint-Omer, Saint-Pol, *Calais*.
Puy-de-Dôme	CLERMONT-FERRAND, Ambert, Issoire, Riom, Thiers.
Pyrénées (Basses-)	PAU, Bayonne, Mauléon, Oloron, Orthez.
Pyrénées (Hautes-)	TARBES, Argelès, Bagnères.
Pyrénées-Orientales	PERPIGNAN, Céret, Prades, *Collioure*.
(Bas-Rhin, ancien départem.	Tous les arrondissements cédés : Strasbourg, Saverne, Schlestadt, Wissembourg.)
(Haut-Rhin, ancien départ.	Arrondissements cédés : Colmar, Mulhouse.) Belfort, chef-lieu d'arrondissement, laissé à la France.
Rhône	LYON, Villefranche, *Tarare*.
Saône (Haute-)	VESOUL, Cray, Lure.
Saône-et-Loire	MACON, Autun, Châlon, Charolles, Louhans, *Le Creusot*.
Sarthe	LE MANS, La Flèche, Mamers, Saint-Calais.
Savoie	CHAMBÉRY, Albertville, Moutiers, Saint-Jean-de-Maurienne, *Aix-les-Bains*.
Savoie (Haute-)	ANNECY, Bonneville, Saint-Julien, Thonon.
Seine	PARIS, Saint-Denis, Sceaux, *Boulogne-sur-Seine*, *Neuilly-sur-Seine*, *Clichy-la-Garenne*, *Vincennes*, *Charenton*.
Seine-et-Marne	MELUN, Coulommiers, Fontainebleau, Meaux, Provins, *Montereau*.
Seine-et-Oise	VERSAILLES, Corbeil, Étampes, Mantes, Pontoise, Rambouillet, *Sèvres*, *Saint-Cloud*, *Saint-Germain*.
Seine-Inférieure	ROUEN, Dieppe, Le Havre, Neufchâtel, Yvetot, *Fécamp*, *Elbeuf*.
Sèvres (Deux-)	NIORT, Bressuire, Melle, Parthenay.
Somme	AMIENS, Abbeville, Doulens, Montdidier, Péronne, *Saint-Valéry-sur-Somme*.
Tarn	ALBY, Castres, Gaillac, Lavaur, *Mazamet*.
Tarn-et-Garonne	MONTAUBAN, Castel-Sarrasin, Moissac.
Var	DRAGUIGNAN, Brignoles, Toulon, *Hyères*.
Vaucluse	AVIGNON, Apt, Carpentras, Orange.
Vendée	NAPOLÉON-VENDÉE, Fontenay-le-Comte, Les Sables-d'Olonne.
Vienne	POITIERS, Châtellerault, Civray, Loudun, Montmorillon.
Vienne (Haute-)	LIMOGES, Bellac, Rochechouart, Saint-Yrieix.
Vosges	ÉPINAL, Mirecourt, Neufchâteau, Remiremont, Saint-Dié, *Plombières*.
Yonne	AUXERRE, Avallon, Joigny, Sens, Tonnerre.

Paris. — Impr. Vieville et Capiomont, rue des Poitevins, 6.

An

839,40
282
1121,40

1. Définition du travail.
3. Déf. de la température.
11. Quantités de chaleur. Calorimétrie.
21. Coefficients thermiques.
25. Des transformations.
27. Chaleurs spécifiques.
32. Chal. spéc. des gaz. C et c
51. Principe de l'équivalence. Energie
62. Vérifications expérimentales. Dét. de J.
77. Transf. complexes. Déf. gén. de l'énergie
80. Energie échangée.
82. Principe de l'énergie.
86. Energie interne.
87. Historique.
90. Transformations. Cycles.
96. Transf. réversibles.
103. Rendement
105. Principe de l'entropie.
112. Température thermod.
119. Théorème de Clausius.
122. Déf. de l'entropie.
132. Formules de Clapeyron
143. Sur des transf. irréversibles.
151. Gaz et vapeurs. Loi de Joule
166. Vapeurs saturantes.
173. Moteurs thermiques.

$$\int_{v_2}^{v_1} p\,dv = \Big[pv\Big]_{v_2}^{v_1} - \int_{p_2}^{p_1} v\,dp$$

se refuse à admettre, et ce qu'aucun ne peut la contraindre à avouer : car elle ne reconnaît pas d'autre réalité que celle que légitiment ses principes. Le fait brut Les données des sens n'a n'ont aucune valeur par elles-mêmes ; et on peut répéter en ce sens le mot célèbre : « Rien n'est plus méprisable qu'un fait. » Ce qui a une valeur et une réalité, c'est le même fait une fois qu'il est pensé, c.à.d soumis aux lois de l'entendement et érigé en objet d'expérience, vérifié et compris. Mais ce fait alors cet objet tire de l'esprit la pensée toute sa valeur et toute sa dignité, et ne peut jamais témoigner d'une réalité extérieure et étrangère à l'esprit.

M. Hannequin attribue donc à tort à la matière de la connaissance une réalité qu'elle ne possède pas par elle-même, mais qu'elle reçoit des formes a priori. Il attache une valeur objective aux « données immédiates de la conscience », et en les considérant comme l'empreinte la plus fraîche que les choses laissent sur nous (p. 265.) En cela il se rapproche singulièrement de M. Bergson, qu'il a combattu (avec raison et avec succès, nous semble-t-il) sur d'autres points ; mais nous doutons qu'il accepte toutes les conséquences que M. Bergson tire des mêmes prémisses avec une rigueur et une subtilité vraiment merveilleuses. Pour s'approcher de la réalité, il faut tourner le dos à la science (qui ne fait que l'appauvrir et) dépouiller la donnée sensible de toutes les formes subjectives qui en altèrent la primitive sincérité ; et puisque la sensation est

Faculté des Sciences.
1896 - 1897.

Cours de M. Pellat.

Thermodynamique

Louis Couturat
3, rue Soufflot.

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

Ms 123

Première leçon

La Thermodynamique a pour objet de déterminer les relations qui existent entre le travail, la chaleur et la température.

Définition du travail.

Considérons une force F (constante ou variable) appliquée à un corps au point M ; soit AB la trajectoire de ce point. Prenons-en un élément de, c.à.d. un arc assez petit pour qu'on puisse l'assimiler à une droite, et de plus parcouru en un temps assez court pour qu'on puisse considérer la force comme constante pendant ce temps. Soit α l'angle des directions de la force et de l'élément de courbe (tangente à la courbe au point M) pris avec leur sens. Le travail de la force le long de cet élément, ou travail élémentaire, sera :

$$dT = F \cos \alpha \, de$$

Le travail total suivant l'arc AB sera la somme des travaux élémentaires, c.à.d. l'intégrale :

$$T = \int_A^B F \cos \alpha \, de$$

Dans cette formule, F et de sont pris en valeur absolue ; le travail élémentaire est positif ou négatif suivant

(De même pour le travail total, qui sera dit moteur ou résistant. le signe de $\cos\alpha$; il est nul si $\cos\alpha = 0$, c.à.d. si $\alpha = 90°$.)

Si plusieurs forces ont même point d'application, le travail de leur résultante est la somme des travaux des forces composantes (en vertu du théorème des projections)

Expression du travail des forces de pression

Soit un corps au repos plongé dans l'air. L'air presse ce corps normalement à sa surface. On appelle pression en un point de la surface la limite du rapport de la pression à la surface sur laquelle elle s'exerce, quand la surface et la pression tendent vers 0 : on l'écrit :

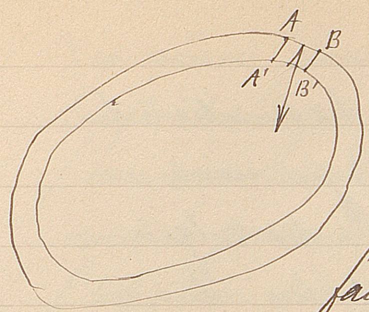
$$p = \frac{dF}{ds}.$$

Supposons que le corps diminue de volume ; les points d'application se déplaçant dans le sens des forces, la pression effectuera un travail positif. Elle effectue un travail négatif dans le cas de une dilatation.

Supposons la pression uniforme en tous les points de la surface ; la pression élémentaire sera :

$$dF = p\,ds$$

p étant une constante. Imaginons que le corps subisse une contraction infiniment petite : l'élément de surface AB se change en A'B', qui est égal à AB à un inf. petit près de ordre supérieur



Le point d'application de la force se déplace parallèlement aux génératrices du cylindre ABA'B'.

Soit α l'angle que ce déplacement fait avec la force (normale à la surface): le travail élémentaire de la pression sera:

$$ddT = dF \cos\alpha \, de$$

ou, en remplaçant dF par sa valeur:

$$ddT = p\,ds \cos\alpha \, de$$

Or $ds \cos\alpha \, de$ est le volume du cylindre inf. petit ABA'B', que nous appellerons du:

$$ddT = p\,du$$

Le travail total de la pression est donc:

$$dT = \int p\,du$$

ou, puisque la pression est uniforme (p constante):

$$dT = p \int du$$

Or cette intégrale est la somme des petits cylindres engendrés par les éléments de la surface, c.à.d. la variation inf. petite du volume total: $-dv$.

$$dT = -p\,dv$$

Le travail est de signe contraire à la variation de volume.
Pour une variation finie de volume, on aura l'intégrale:

$$T = -\int_{v_0}^{v_1} p\,dv \quad \text{et, si } p = C^{te}, \quad T = p(v_0 - v_1).$$

Définition de la température

La notion de température vient des sensations de chaud ou de froid (indéfinissables) que nous éprouvons au contact des corps. On dit vulgairement qu'un corps chaud contient plus de chaleur qu'un corps froid, et qu'il en contient d'autant plus qu'il est plus chaud. On dit aussi qu'il est à une température supérieure à celle du corps froid, et que sa température s'élève quand il s'échauffe.

D'autre part, on constate que quand un corps s'échauffe d'une manière sensible, ses propriétés changent : son volume augmente à pression constante, sa pression augmente à volume constant ; sa résistance électrique augmente ; son indice de réfraction diminue.

Quand un corps placé devant une pile de Melloni s'échauffe, il produit un courant électrique sensible au galvanomètre. Quand au contraire il se refroidit, on voit l'aiguille du galvanomètre tourner en sens inverse. Ces effets (et bien d'autres analogues) permettent de constater (ou de conjecturer) des variations de température trop faibles pour être senties.

Les mêmes procédés permettent aussi de constater des températures que nos sens ne pourraient apprécier (un corps très chaud ou très froid nous brûle, et nous ne pouvons percevoir la variation de sa température). C'est ainsi que la notion de température se précise et s'étend bien au delà des limites de nos sensations.

Il faut maintenant définir ~~Qu'entend-on par~~ l'égalité de température.
Qu'entend-on par « deux corps à la même température ? » Soit un liquide B contenu dans un vase, et isolé caloriqt (par une enveloppe mauvaise conductrice) de telle sorte que sa température ne varie pas (sensiblt). Si l'on y plonge un corps A, on constate en général que leur température varie, et toujours en sens inverse : si l'un s'échauffe, l'autre se refroidit. Mais au bout d'un certain temps, leur température ne varie plus : on dit qu'alors les deux corps sont, par définition, à la même température.

Supposons maintenant que l'on plonge le corps A dans un autre milieu B' ; si la température de A ne varie pas (celle de B' ne variera pas non plus), on dira que B', ayant la même température que A, a aussi la même température que B (en vertu de l'axiome : Deux quantités égales à une même 3e sont égales entre elles.)

L'expérience nous apprend, de plus, que tout autre corps A', plongé dans B et par suite ayant la température de B, ~~aur~~ a aussi la même température que B'; ce qui ne paraît pas nécessaire ni évident a priori. Ce fait d'expérience est capital; car c'est lui qui ~~permet de~~ est le fondement de la notion de température, et permet de parler de températures égales, puisque l'égalité des températures de B et de B' ne dépend pas du corps intermédiaire A ou A' employé à la constater.

<u>Mesure des températures.</u>

Prenons un corps quelconque (liquide dans un tube) et notons ses dilatations progressives (quand il s'échauffe) par des numéros qui vont en croissant. Nous dirons qu'il est à la même température quand il revient à la même division. C'est un <u>thermomètre</u>. Si on le plonge dans un corps de manière qu'il ait la même température, nous dirons que ce corps a la température 27 si le ~~liquide~~ thermomètre marque la division numérotée 27. C'est un moyen de reconnaître et de numéroter les températures dans leur ordre. Mais il y a 3 éléments arbitraires dans ce thermomètre: 1° choix du corps thermométrique; 2° choix de la propriété thermométrique (dilatation,

pression, etc.); 3° choix de la graduation.

Il y a des phénomènes qui s'effectuent à une température constante, et toujours la même : par ex. la fusion et l'ébullition d'un même corps sous la même pression.

On a choisi pour points de repère thermométriques la température de fusion de la glace et la température d'ébullition de l'eau, l'une et l'autre sous la pression atmosphérique normale.

Cette pression est celle d'une colonne de mercure de 76 centimètres, à la température de la glace fondante, et en un lieu où l'intensité de la pesanteur est la même qu'à la latitude de 45° et au niveau de la mer.

Thermomètre normal (adopté par la Commission internationale du mètre.) Le corps thermométrique est l'hydrogène (le moins liquéfiable des gaz, après l'hélium récemment découvert, et non encore liquéfié.) On mesure la pression d'une même masse de ce gaz sous un même volume. On a préféré la pression à volume constant au volume à pression constante, parce que cela permet de maintenir le corps thermométrique tout entier en contact avec le milieu dont on

mesure la température et autant que possible à son intérieur.

Reste à déterminer la graduation. Soit p_0 la pression à la température de la glace fondante ; p_{100} la pression à la température de la vapeur d'eau bouillante ; soit p la pression observée, correspondant à la température t à mesurer ; celle-ci sera définie par la formule :

$$t = 100 \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0}$$

On voit que, pour $p = p_0$, $t = 0$;
pour $p = p_{100}$, $t = 100$.

On peut se demander si la valeur de t ne dépend pas de celle de P_0 (qui est arbitraire.) Mais l'expérience montre qu'on peut faire varier P_0 dans de larges limites sans altérer la valeur de t. Toutefois, on est convenu de prendre pour P_0 la pression de 1 mètre de mercure.

La graduation comprenant 100 degrés entre les deux points de repère est appelée centigrade.

Définition du degré centigrade.

C'est l'élévation de température qui correspond à un accroissement de pression égal au 100e de celui qu'éprouve le thermomètre normal en passant de 0 à 100, la pression à 0 étant celle d'un mètre de mercure.

Si cette définition est compliquée, c'est à cause des

nombreuses données arbitraires qu'elle contient.
On peut écrire la formule de la température :

$$t = \frac{\frac{P-P_0}{P_0}}{\frac{P_{100}-P_0}{100\,P_0}}$$

Le dénominateur est constant et a pour valeur :

$$\frac{1}{273} = \alpha.$$

Donc : $$t = \frac{P-P_0}{\alpha P_0}$$

d'où l'on tire :

$$P = P_0(1+\alpha t)$$

Cette formule s'applique aux autres gaz ; mais α est différent ; il peut même varier avec la température et la pression initiales. Seulement, en fait, ce coefficient est sensiblement constant pour chaque gaz tant qu'il reste éloigné de son point de liquéfaction. C'est la <u>loi de Charles</u>, du nom du physicien qui l'a découverte et vérifiée le premier ; qu'on appelle à tort loi de Gay-Lussac.

La matière du réservoir d'hydrogène peut varier. Avec un réservoir de verre, on peut aller jusqu'à 400°. Avec un réservoir de porcelaine, jusqu'à 1300°, 1500° même, en prenant des précautions contre l'amollissement. On emploie de préférence un réservoir de platine pour

les basses températures, jusqu'au voisinage du point de liquéfaction de l'hydrogène.

Dans la pratique courante, on emploie le thermomètre à mercure, qui a les mêmes points 0 et 100 que le thermomètre normal. Mais rien n'indique que les autres degrés coïncident; et en effet, il y a une légère divergence entre 0° et 100° (de quelques dixièmes de degré), ~~et~~ qui augmente notablement vers 300° (d'une dizaine de degrés)

Autres défauts du thermomètre à mercure. deux thermomètres ne sont comparables que s'ils sont du même verre. Enfin, le déplacement du zéro par suite du recuit du verre.

M. Guillaume a étudié les moyens de corriger ces défauts de manière à obtenir avec le thermomètre à mercure des mesures de haute précision (au 1000e de degré)
D'autre part, M. Tonnelot construit des thermomètres en verre dur (verdâtre) où le déplacement du zéro est très faible, et qui sont exactement comparables entre eux.
M. Pierre Chappuis a construit pour ces thermomètres des tables de correction qui permettent d'évaluer la température normale.

Nous avons parlé de mesurer les températures.

La température n'est pas une grandeur mesurable, au sens strict du mot, car on ne sait ce que c'est que la somme de deux températures ou le double, le triple d'une température. C'est plutôt une grandeur repérable. Mais il y a en Physique bien peu de grandeurs mesurables; la plupart sont seulement repérables. D'ailleurs, il faudrait changer bien peu de chose à leur définition, à celle de la température notamment, pour en faire des grandeurs mesurables; il suffit de particulariser un peu la définition. Il n'y a donc pas de distinction absolue entre les grandeurs mesurables et repérables, et nous continuerons à « mesurer » les températures.

2e Leçon

Il y a des phénomènes qui produisent de la chaleur; par exemple le mélange de l'acide sulfurique et de l'eau, et en général les combustions (oxydations.) Il y en a d'autres qui produisent du froid, c.à.d. absorbent de la chaleur, tels que la dissolution de l'ammoniaque dans l'eau. Ainsi les faits nous montrent que la chaleur peut se perdre ou se créer.

Quand on comprime un gaz, on l'échauffe, donc on produit de la chaleur (expérience du briquet à air)

Inversement, quand on détend un gaz, il se refroidit ; il y a donc destruction de chaleur.

Nous allons étudier les moyens de mesurer les quantités de chaleur. Il ne s'agit pas de mesurer la quantité absolue de chaleur que renferme un corps ; cela est impossible et n'a pas de sens. On mesure seulement les variations de la quantité de chaleur d'un corps, c.à.d. les quantités de chaleur qu'il gagne ou qu'il perd dans telles ou telles circonstances.

Prenons une masse d'eau de m grammes [masse] à la température θ, et isolons-la des corps environnants par une enveloppe non conductrice. Si l'on y plonge un corps A, et que la température devienne θ+1, on dira que cette masse d'eau a reçu une quantité de chaleur mesurée par m calories.

Ainsi la calorie est, par définition, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 gramme-masse d'eau.

Pour que cette définition soit complète, ~~on~~ il faut fixer la température initiale θ : on prend en général 15°. D'ailleurs, on verra qu'il n'est pas absolument nécessaire de la fixer à quelques degrés près.

Prenons maintenant plusieurs corps A, B, C, ... H,

dans l'état initial $a_1, b_1, c_1, \ldots h_1$. Plaçons le corps A dans un calorimètre de masse m_a, telle que sa température s'élève de 1 degré ; il aura reçu m_a calories et le corps A se trouvera dans un état final a_2. Opérons de même avec B, en le plongeant dans un calorimètre de masse m_b telle que sa température s'élève de 1 degré ; soit b_2 l'état final de B. Opérons de même avec les autres corps ; soient $m_c \ldots m_h$ les masses des calorimètres respectifs dont la température s'élève de 1 degré, $c_2, \ldots h_2$ l'état final de chacun des corps C, … H.

Reprenons maintenant tous les corps A, B, C, … H dans leur état initial $a_1, b_1, c_1, \ldots h_1$, et plongeons-les tous ensemble dans une masse d'eau M telle que sa température ait monté de 1 degré quand les corps sont arrivés respectivement aux états $a_2, b_2, c_2, \ldots h_2$. L'expérience montre qu'on a toujours.

$$M = m_a + m_b + m_c + \ldots + m_h$$

et comme les mêmes nombres mesurent les quantités de chaleur reçues par chacun des calorimètres, il se trouve que la quantité de chaleur reçue par le calorimètre unique de la 2e expérience est la somme des quantités de chaleur reçues par tous les calorimètres de la 1e.

C'est la loi fondamentale de la calorimétrie.

C'est là un fait d'expérience nullement nécessaire a priori. D'ailleurs il est évidemment soumis aux conditions suivantes : les corps ne doivent pas exercer d'action chimique les uns sur les autres, pour pouvoir arriver au même état final que lorsqu'ils sont isolés ; et les forces extérieures qui agissent sur chacun d'eux doivent effectuer les mêmes travaux dans les deux cas.

Dans ces conditions (et le calorimètre étant toujours supposé isolé par une enveloppe imperméable), tout se passe comme s'il n'y avait ni création ni destruction de chaleur, mais au contraire échange de chaleur.

Définition. Soient 2 corps A et B de température inégale, A moins chaud que B. On suppose que leur ensemble est isolé, et que chacun des deux corps n'est soumis à aucune autre action que l'échange de chaleur avec l'autre. Par définition, nous dirons que la quantité de chaleur gagnée par A est égale à la quantité de chaleur perdue par B.

Définition. Supposons qu'un même corps A passe de la température t_1 à la température plus élevée t_2, et qu'ensuite il revienne de la température t_2 à la température t_1. Nous considérerons comme égales, par définition, la quantité de chaleur qu'il a gagnée de t_1

à t_2 et la quantité de chaleur qu'il a perdu de t_2 à t_1.

Ces deux définitions ne seraient des vérités nécessaires que si la chaleur ne pouvait ni se créer ni se détruire : ce qui, nous le savons, n'est pas vrai. Il faut seulement que ces définitions arbitraires ne soient pas contredites par l'expérience ; or elles sont conformes à la loi ~~générale~~ fondamentale de la calorimétrie, qui pose la conservation de la quantité de chaleur dans certaines conditions.

La 1re définition nous permet de définir les quantités de chaleur gagnées ou perdues par un corps ou un système. Si le corps est plongé dans un calorimètre, celui-ci ~~s~~ quand reçoit n calories, le corps aura perdu n calories. Si au contraire le calorimètre cède n calories, le corps aura gagné n calories.

Pour donner plus de généralité aux expressions, nous parlerons toujours de la quantité de chaleur <u>mise en jeu</u> dans un échange, en convenant de la regarder comme <u>positive</u> quand le corps ou le système la gagne, et comme <u>négative</u> quand il la perd.

Voici maintenant une expérience qui permettra de trouver une <u>méthode pratique de calorimétrie</u>.

Prenons 2 masses d'eau égales A, B ; soient $t_1 < t_2$ leurs températures respectives, qu'on suppose assez voisines.

Mélangeons-les ; ~~l'ot~~ on constate que la température finale (uniforme) de la masse totale est la moyenne arithmétique : $\frac{t_1+t_2}{2}$.

Ainsi la température de A a monté de $\frac{t_2-t_1}{2}$, et celle de B a baissé de $\frac{t_2-t_1}{2}$, quantité égale. En vertu de la 1e définition, la quantité de chaleur gagnée par A est égale à la quantité de chaleur perdue par B. En vertu de la 2e définition, la quantité de chaleur perdue par B en baissant de t_2 à $\frac{t_2+t_1}{2}$ est égale à la quantité de chaleur qu'elle gagnerait en montant de $\frac{t_1+t_2}{2}$ à t_2. Comme les masses A et B sont égales, on en conclut que :

Pour élever une même masse d'eau d'un même nombre de degrés à partir de deux températures voisines, il faut la même quantité de chaleur.

De cette proposition on tire aisément cette conséquence : Les quantités de chaleur mises en jeu entre des températures voisines sont proportionnelles aux variations de la température.

Il en résulte que, pour élever la température de m grammes d'eau de τ degrés (à partir de t), il faut $m\tau$ calories (c. à d. autant de calories que pour élever de 1 degré la température de $m\tau$ grammes d'eau).

Cela posé, on prend pour calorimètre une masse d'eau m, à une température voisine de θ ; on y plonge le corps, et l'on s'arrange pour que la température finale soit encore voisine de θ ; si la température du calorimètre a varié de τ, degrés, la quantité de chaleur mise en jeu sera $m\tau$ calories.

Toutes les méthodes de calorimétrie reviennent en fin de compte à une opération de ce genre. Toutes les fois qu'on parlera d'une quantité de chaleur mise en jeu, on la supposera évaluée dans les conditions précédentes.

Supposons que pour faire subir une transformation déterminée à 1 gramme d'un corps (homogène), il faille lui fournir une quantité de chaleur q : soit Q la quantité de chaleur nécessaire pour faire subir la même transformation à n grammes du même corps ; en vertu de la loi fondamentale de la calorimétrie, on a :

$$Q = nq.$$

En conséquence, la grande calorie (correspondant au kilogramme) est égale à 1000 calories (grammes)

Considérons une masse déterminée d'un fluide déterminé. On peut faire varier sa température t, ou bien sa pression p, ou même toutes les deux ; dans tous les cas, l'état du gaz sera parfaitement déterminé :

son volume v, ~~son~~ sa densité, son indice de réfraction, etc. Par conséquent, son état est fonction des 2 variables indépendantes p et t, et en général de 2 variables seulement. On pourra encore prendre pour variables v et t, ou encore p et v : dans tous ces cas, l'état du gaz sera complètement déterminé par les valeurs des 2 variables.

Par conséquent, il y a une relation entre le volume, la température et la pression d'un fluide. Pour un gaz qui obéit à la loi de Mariotte, le coefficient de dilatation est le même que celui de l'hydrogène :

$$\alpha = \frac{1}{273}$$

La formule qui traduit les lois de Mariotte et de Charles est :

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = k \quad (\text{constante})$$

D'où :

$$pv = k(1+\alpha t) = k\alpha\left(\frac{1}{\alpha}+t\right)$$

Posons : $k\alpha = R \qquad T = \frac{1}{\alpha}+t = 273+t$

La formule devient :

$$pv = RT$$

où T est la température absolue du gaz, R une constante. Elle n'est vraie que pour des gaz très éloignés de leur point de liquéfaction, qu'on nomme gaz parfaits.

Une formule plus exacte est due à M. van der Wals :

$$\left(p + \frac{b}{v^2}\right)(v - \varepsilon) = RT$$

où b et ε sont des constantes propres à chaque gaz, et en général très petites. ε s'appelle le covolume; $\frac{b}{v^2}$ est la pression intérieure. On voit que, si le volume devient considérable, $\frac{b}{v^2}$ et ε deviennent négligeables, et on retrouve la formule des gaz parfaits: $pv = RT$.

Cette relation cesse d'être applicable au voisinage du point de liquéfaction. Clausius a proposé une formule plus générale et plus précise en même temps:

$$\left[p + \frac{f(T)}{(v+\beta)^2}\right](v - \varepsilon) = RT$$

La fonction $f(T)$ peut recevoir différentes formes, telles que: aT, $aT + bT^2$, etc.

M. Sarrau a proposé de lui donner la forme exponentielle:

$$f(T) = Ae^{-T}$$

La formule ainsi définie est extrêmement approchée; elle représente assez exactement les gaz au voisinage de leur point de liquéfaction et même partiellement liquéfiés.

Le mélange d'un liquide et de sa vapeur est encore un système dont l'état est fonction de deux variables. En effet, si la pression de saturation est fonction de la température, il y a une nouvelle variable, à savoir la fraction x du corps qui se trouve à l'état gazeux (la masse

totale étant constante) Il y a donc deux variables indépendantes, t et x, et deux seulement : car le volume et la pression sont déterminés par celles-là.

Il en est de même du mélange d'un solide et du liquide produit par sa fusion partielle : l'état du corps est encore fonction de 2 variables.

Il en est de même du mélange de deux corps en dissociation ou en transformation isomérique : le son état est déterminé par 2 variables, à la condition que ce soit un état d'équilibre, c.à.d. que la pression soit la pression de dissociation ou de transformation. Par exemple, dans la dissociation du carbonate de chaux, l'acide carbonique n'atteint que lentement la pression maxima qui correspond à la température. Si on ne lui laisse pas le temps d'atteindre cet état d'équilibre, l'état du mélange devra être caractérisé par une 3e variable qui sera le volume total ou la pression.

De même, pour définir l'état d'un corps solide, il faut en général plus de 2 variables indépendantes. Si l'on chauffe par exemple au rouge un fil de cuivre et qu'on le laisse refroidir lentement, il devient mou (phénomène du recuit) Si on le fait passer à la filière, on obtient un fil plus fin, mais dur et élastique (il devient

écroui.) Ainsi les propriétés du cuivre varient, même quand la température et la pression reprennent les mêmes valeurs; son état ne dépend donc pas seulement de ces 2 variables. Seul de tous les métaux, le plomb ne s'écrouit pas, du moins sensiblement.

Cela posé, considérons un fluide homogène dont l'état dépend de 2 variables indépendantes: prenons en 1 gramme (masse).

Prenons d'abord pour variables v et t. Laissant le volume constant, élevons sa température de dt; il faudra lui fournir une quantité de chaleur dq_1. Le rapport $\frac{dq_1}{dt}$ est parfaitement déterminé, c.à.d. que si Δt et Δq_1 sont les accroissements finis de la température et de la quantité de chaleur, le rapport $\frac{\Delta q_1}{\Delta t}$ a une limite déterminée quand ils tendent vers zéro. Posons donc:

$$\frac{dq_1}{dt} = \lim. \frac{\Delta q_1}{\Delta t} = c.$$

c est la chaleur spécifique à volume constant du fluide.

On a:
$$dq_1 = c\,dt.$$

La température restant constante, faisons varier le volume de dv; soit dq_2 la quantité de chaleur mise en jeu dans cette seconde opération. Le rapport $\frac{dq_2}{dv}$ est bien déterminé, et sa valeur est:

$$\frac{dq_2}{dv} = \lim \frac{\Delta q_2}{\Delta v} = l$$

chaleur latente de dilatation. La quantité de chaleur mise

enfin dans ces deux opérations est la somme :

$$dq = dq_1 + dq_2 = c\,dt + l\,dv$$

Remarquons que c et l dépendent en général de v et de t. Or, dans la formule précédente, la valeur de l est celle qui correspond à la température $(t + dt)$; mais elle ne diffère de celle qui correspond à t que d'un infiniment petit, dont le produit par dv serait un infiniment petit du 2e ordre, et par conséquent doit être négligé dans la formule ; ce qui revient à prendre pour l la valeur qui correspond à v et à t.

Il s'ensuit que si l'on effectue les deux opérations en sens inverse, le résultat sera le même ; car on aura, pour les mêmes raisons, la formule :

$$dq = l\,dv + c\,dt \qquad (1)$$

identique à la précédente (c étant le même à un infiniment petit près)

On a souvent considéré comme évident que, si les variations dv et dt, au lieu de se faire successivement, se produisent simultanément, le résultat est encore le même ; or cela n'est nullement certain, selon la remarque de M. Blondlot. Cela résulterait toutefois du principe de la conservation de l'énergie, qui n'est qu'une hypothèse : ce n'est donc pas une conséquence nécessaire (v. p. 93.)

Prenons maintenant pour variables p et t. Si, la pression restant constante, le gaz subit la variation de température dt, il reçoit la quantité de chaleur dq_3, et l'on a :

$$\frac{dq_3}{dt} = C_1$$

chaleur spécifique à pression constante ; d'où :

$$dq_3 = C_1 dt$$

Si, la température restant constante, le gaz subit la variation de pression dp, la quantité de chaleur mise en jeu étant dq_4, on a :

$$\frac{dq_4}{dp} = h$$

chaleur latente de compression ; et par suite :

$$dq_4 = h dp.$$

La chaleur ~~totale~~ mise en jeu dans l'opération totale est :

$$dq = dq_3 + dq_4 = C_1 dt + h dp \qquad (2)$$

Cette formule est encore vraie quand les deux opérations se font dans l'ordre inverse, et même quand les deux variations dp et dt sont simultanées.

Prenons enfin pour variables p et v. Nous obtiendrons par les mêmes considérations la formule analogue :

$$dq = k\,dp + \lambda\,dv \qquad (3)$$

les coefficients k et λ n'ont pas reçu de nom spécial.

On remarquera que, quelles que soient les variables indépendantes adoptées, la quantité de chaleur dq doit être la

même. Les 3 formules précédentes sont donc équivalentes, ce qui prouve qu'il y a des relations entre les 6 coefficients thermiques l, c, C, h, k et λ.

3e leçon.

Dans le cas d'un fluide homogène, dont l'état dépend de 2 variables, on a la 3e en fonction des 2 premières par une relation telle que :

$$p = F(v, t)$$

(Cette forme est la plus commode, parce que, p figurant au 1er degré dans la formule de Clausius [p. 19], on peut bien tirer aisément en fonction de v et de t.) Différentions :

$$dp = \frac{\partial p}{\partial t} dt + \frac{\partial p}{\partial v} dv$$

Substituons cette expression de dp dans les relations (2) et (3) :

$$dq = C dt + h\left(\frac{\partial p}{\partial t} dt + \frac{\partial p}{\partial v} dv\right)$$

ou : $$dq = \left(C + h\frac{\partial p}{\partial t}\right) dt + h\frac{\partial p}{\partial v} dv \qquad (2 \text{ bis})$$

$$dq = k\left(\frac{\partial p}{\partial t} dt + \frac{\partial p}{\partial v} dv\right) + \lambda dv$$

ou : $$dq = k\frac{\partial p}{\partial t} dt + \left(k\frac{\partial p}{\partial v} + \lambda\right) dv \qquad (3 \text{ bis})$$

Rapprochons les relations (2 bis) et (3 bis) de la relation (1) :

$$dq = c dt + l dv$$

Identifions les coefficients correspondants :

$$c = C + h\frac{\partial p}{\partial t} \qquad l = h\frac{\partial p}{\partial v}$$

$$c = k\frac{\partial p}{\partial t} \qquad l = k\frac{\partial p}{\partial v} + \lambda$$

On a donc 4 relations entre les 6 coefficients thermiques.

Ainsi, quand la fonction F est donnée, il suffit de connaître 2 coefficients pour déterminer les 4 autres, pourvu que les 2 premiers soient indépendants dans les relations précédentes (ce qui n'est pas le cas pour h et l, c et k)

En général, les lois de la Thermodynamique permettent de calculer la valeur, soit de h, soit de l; d'autre part, on peut mesurer directement C. Mais dans le cas particulier des gaz, on peut déterminer C et c sans avoir recours à la Thermodynamique. On en déduit alors les 4 autres par les formules suivantes, tirées des relations précédentes:

$$h = -\frac{C-c}{\frac{\partial p}{\partial t}} \qquad l = -(C-c)\frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial t}}$$

$$k = \frac{c}{\frac{\partial p}{\partial t}} \qquad \lambda = -C\frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial t}}$$

Des transformations.

Une transformation est caractérisée par les relations qu'elle établit entre les variables primitivement indépendantes et l'une d'entre elles, de telle sorte que l'état du système soit fonction d'une seule variable indépendante.

Dans le cas des 2 variables indépendantes v et t, une transformation sera définie par la relation:

$$v = \varphi(t) \qquad \text{ou} \qquad t = \psi(v)$$

ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE

Parmi [toutes] les transformations possibles on distingue:

1° les transformations à volume constant: $\varphi(v) = C^{te}$;

2° les transformations à pression constante;

3° les transformations isothermes, à température constante:

$$\psi(v) = C^{te}.$$

4° les transformations adiabatiques, où le système ne gagne ni ne perd de la chaleur, comme quand il est dans une enveloppe imperméable (ἀδιάβατος): $dq = 0$.

On ne peut pas trouver d'enveloppe rigoureusement imperméable à la chaleur; seulement, comme les échanges de chaleur avec une enveloppe peu conductrice sont très lents, une transformation rapide dans une telle enveloppe est sensiblement adiabatique (Exemple: vapeur se détendant brusquement dans un corps de pompe: les parois n'ont pas le temps de s'échauffer.) En tout cas, on peut concevoir la transformation adiabatique comme un cas-limite idéal dont on peut se rapprocher de plus en plus en employant des enveloppes de moins en moins conductrices.

Dans une transformation adiabatique, on a: $dq = 0$, et par suite, en vertu de l'équation (1):

$$c\,dt + l\,dv = 0$$

d'où l'on tire:

$$\frac{dt}{dv} = -\frac{l}{c}.$$

On appelle quelquefois la transformation adiabatique transformation à chaleur constante. Cette locution est équivoque, car dans la détente adiabatique un gaz se refroidit.

<u>Notation</u>: Pour distinguer les grandeurs relatives à chaque transformation, on les affectera d'un indice, qui sera la lettre par laquelle on désigne la grandeur qui reste constante dans la transformation. Ainsi Q_t indiquera la chaleur mise en jeu dans une transformation isotherme; A_q indiquera une grandeur relative à une transformation adiabatique; et ainsi de suite.

Des chaleurs spécifiques.

<u>Définition générale de la chaleur spécifique</u>:

La chaleur spécifique d'un corps homogène est le rapport de la quantité de chaleur dq, fournie à l'unité de masse de ce corps, à l'élévation de température dt qu'il subit. Bien entendu, le rapport est défini comme une dérivée:

$$\gamma = \frac{dq}{dt} = \lim_{\Delta t = 0} \frac{\Delta q}{\Delta t}.$$

La chaleur spécifique d'un corps n'est déterminée que pour une transformation déterminée. Elle est susceptible ~~de toutes~~ d'une infinité ~~les~~ de valeurs ~~réelles positives et négatives~~ différentes. En effet, on a:

$$\gamma = \frac{dq}{dt} = c + l\frac{dv}{dt}$$

Or $\frac{dv}{dt}$ dépend de la relation arbitraire: $v = \varphi(t)$

d'où il résulte : $\frac{dv}{dt} = \varphi'(t)$

et par suite : $\gamma = c + l\varphi'(t)$

formule indéterminée, φ' étant arbitraire comme φ.

Pour les gaz, la chaleur spécifique peut prendre toutes les valeurs réelles, positives et négatives. Exemple :

Dans une transformation adiabatique $dq = 0$, $dt \gtrless 0$,

donc : $\gamma = 0$.

Dans une transformation isotherme $dq \gtrless 0$, $dt = 0$,

donc : $\gamma = \infty$.

Si l'on comprime le gaz en lui retirant un peu moins de chaleur que dans la transformation isotherme, ~~on~~ il s'échauffera un peu, on aura : $dq < 0$, $dt > 0$, donc : $\gamma < 0$, et γ sera d'autant plus grand en valeur absolue que dt sera plus petit, c.à.d. qu'on sera plus voisin de la transformation isotherme ; γ tend donc vers $-\infty$.

Si au contraire on lui retire un peu plus de chaleur de manière à le refroidir un peu, on aura :

$$dq < 0, \quad dt < 0, \quad \text{donc } \gamma > 0,$$

et d'autant plus grand que dt sera plus petit, c.à.d. qu'on sera plus voisin de la transformation isotherme ; γ tend alors vers $+\infty$. Ainsi γ passe de $-\infty$ à $+\infty$ quand on passe par la transformation isotherme, limite commune des deux cas précédents.

Si la transformation est définie par l'équation : $v = \varphi(t)$, la chaleur spécifique est bien déterminée, car elle devient une fonction de t. La quantité totale de chaleur mise en jeu dans la transformation (entre les températures t_0 et t_1) est exprimée par l'intégrale :

$$q = \int_{t_0}^{t_1} \gamma \, dt$$

Or γ varie très lentement avec la température. Quand les températures extrêmes t_0 et t_1 sont suffisamment voisines, γ peut être considérée comme constante ; on a ~~tête~~ alors simplement :

$$q = \gamma (t_1 - t_0),$$

et pour $t_1 - t_0 = 1$: $\qquad q = \gamma$.

Ainsi la chaleur spécifique est sensiblement égale à la quantité de chaleur acquise par l'unité de masse du corps pour une élévation de température de 1 degré. C'est la définition vulgaire de la chaleur spécifique (on sous-entend, dans les éléments, que la transformation a lieu à pression constante.)

Dans tous les cas, on peut toujours écrire :

$$q = \gamma_1 (t_1 - t_0)$$

γ_1 étant une valeur moyenne de γ entre t_0 et t_1. On en tire :

$$\gamma_1 = \frac{q}{t_1 - t_0}$$

C'est la chaleur spécifique moyenne du corps entre les températures t_0 et t_1. En réalité, c'est toujours la chaleur

spécifique moyenne que l'on détermine par l'expérience.
En général, la quantité de chaleur à fournir au corps pour élever sa température de 0° à t° s'exprime par la formule parabolique:

$$q = At + Bt^2 + Ct^3 + \dots$$

dont il suffit le plus souvent de prendre les 2 premiers termes.
On détermine les coefficients A, B, C... par les expériences.
On peut calculer alors la chaleur spécifique pour une température donnée en prenant la dérivée de cette formule:

$$\frac{dq}{dt} = A + 2Bt + 3Ct^2 + \dots$$

On peut encore calculer γ quand on connaît la fonction $\varphi(t)$; γ est déterminé alors par la formule:

$$\gamma = c + l\,\varphi'(t).$$

Définition. La capacité calorifique d'un corps est le rapport de la quantité de chaleur dQ fournie à ce corps ~~par~~ à l'élévation de température dt qu'il subit: $\frac{dQ}{dt}$.
On voit que, si le corps a la masse 1, sa capacité calorifique est égale à sa chaleur spécifique: $\frac{dq}{dt} = \gamma$.
Si le corps a une masse de n grammes, chaque gramme demande une quantité de chaleur γdt; en vertu de la loi fondamentale de la Thermodynamique, n grammes en demandent n fois plus, soit: $n\gamma dt$.

$dQ = n\gamma dt$ donc: $\frac{dQ}{dt} = n\gamma$.

La capacité calorifique d'un corps est le produit de sa masse par sa chaleur spécifique.

Pour un système hétérogène composé de corps homogènes de masses $m_1\ m_2\ m_3, \ldots$ et de chaleurs spécifiques $\gamma_1\ \gamma_2\ \gamma_3 \ldots$ la capacité calorifique est (toujours en vertu de la loi fondamentale de la thermodynamique):

$$\frac{dQ}{dt} = m_1\gamma_1 + m_2\gamma_2 + m_3\gamma_3 + \ldots$$

en supposant, bien entendu, qu'il n'y a pas de réaction chimique entre ces corps.

La capacité calorifique d'un corps est ce que Regnault appelait le corps converti en eau: c'est la capacité calorifique d'une masse d'eau égale à $m\gamma$ (la chaleur spécifique de l'eau étant 1.)

Considérons un corps dont l'état est fonction de 2 variables indépendantes, dont l'une est la température:

$$dQ = a\,dt + b\,dx$$

Le coefficient $\underline{a}$ est la capacité calorifique de ce corps pour $\underline{x}$ constant. $\frac{dQ_x}{dt} = a$.

Supposons au contraire la température constante:

$$dQ_t = b\,dx \qquad b = \frac{dQ_t}{dx}$$

$\underline{b}$ est la chaleur latente pour la transformation qui correspond à la seule variable x. En particulier, l est la chaleur latente de dilatation (relative au volume), h la chaleur latente

de compression (relative à la fusion) etc.
Pour un corps en fusion, si x est ~~le rapport de~~ la masse liquide ~~à la masse solide~~, b sera la chaleur latente de fusion (dx étant l'accroissement de la masse liquide à température constante). Intégrons, il vient :

$$Q_t = b(x_1 - x_0)$$

et, en supposant : $x_1 - x_0 = 1$:

$$Q_t = b.$$

b est donc la chaleur latente de fusion de l'unité de masse du corps. De même on définit les chaleurs latentes de vaporisation, et celles qui correspondent aux transformations isomériques et allotropiques (à température constante.)

Chaleurs spécifiques des gaz.

La première méthode qui se présente à l'esprit est celle des mélanges. On prend un ballon de verre, on le remplit du gaz à étudier, on le porte à une certaine température, et on le plonge dans un calorimètre. Puis on fait le vide dans le ballon, on le porte à la même température, et on le plonge de nouveau dans le calorimètre. La différence des deux quantités de chaleur mesurées est la quantité de chaleur dégagée par le gaz. Connaissant sa masse on en déduit sa chaleur spécifique à volume constant

(la capacité du ballon ne variant pas sensiblement quand on le chauffe.)

Cette méthode est fort peu exacte, attendu que les chaleurs spécifiques des gaz étant du même ordre que celle des solides, les masses de gaz sont toujours très petites par rapport à celle de l'enveloppe, et par conséquent la quantité de chaleur du gaz est de l'ordre des erreurs d'expérience, de sorte que la moindre erreur engendre une inexactitude énorme. Néanmoins, M. Joly, de Dublin, est parvenu par ~~cette~~ ce procédé à mesurer avec assez de précision les chaleurs spécifiques des gaz à volume constant, en employant une méthode différentielle.

Une autre méthode, plus exacte, consiste à faire circuler le gaz dans un réchauffeur (long tuyau passant dans un bain à température constante), puis dans un serpentin ~~qui~~ plongé dans un calorimètre. On ~~note~~ connaît la température du réchauffeur, on note la température initiale et finale du calorimètre; connaissant la masse du gaz écoulé, on ~~obtient~~ peut calculer la chaleur spécifique à pression constante (la pression étant sensiblement la même dans tout le tube; c'est le plus souvent la pression atmosphérique.) Cette méthode permet d'opérer sur une masse de gaz aussi grande qu'on veut, et élimine l'influence de l'enveloppe, qui reste

sensiblement à la même température. La chaleur du gaz agit seule, et n'est plus masquée par celle de l'enveloppe.

Cette méthode a été employée d'abord par Delaroche et Bérard (1812), puis par Dulong et Petit, ensuite par Regnault, qui est arrivé à des résultats très précis. Parmi les expérimentateurs modernes qui ont vérifié ces résultats, on peut citer Wiedemann et Silvio Lussana.

Delaroche et ~~Petit~~ Bérard crurent pouvoir énoncer la loi suivante :

Des volumes égaux de différents gaz ont, à même température et à même pression, la même capacité calorifique ~~(donc la même chaleur spécifique).~~

Pour vérifier cette loi, il suffit de s'assurer si le produit $C\delta$ a la même valeur pour tous les gaz, δ étant la densité du gaz et C sa ch. spéc. à press. const. Or cette loi est vraie pour les gaz étudiés par Delaroche et Bérard, mais non pour tous les autres.

Dulong et Petit remarquèrent que le produit $C\delta$ est le même pour tous les gaz simples et pour les gaz composés sans condensation, et qu'il est encore le même (avec une valeur différente) pour tous les gaz composés avec le même degré de condensation. Mais cette loi n'est pas non plus générale.

On l'a corrigée de la manière suivante, en tenant compte de l'atomicité des gaz, c.à.d. du nombre d'atomes qui composent une molécule de chaque gaz, n. On a trouvé que le produit Cd est le même pour les gaz de même atomicité, et que le quotient $\frac{Cd}{n}$ est constant.

Ce quotient oscille entre 0,10 et 0,12 pour les gaz à 2, 3, 4 atomes. Pour la vapeur de mercure (monoatomique) on trouve la valeur 0,17; et pour des gaz polyatomiques, on trouve des valeurs différentes. La loi n'est donc pas vérifiée d'une manière générale; peut être de nouvelles expériences la confirmeront ou l'infirmeront définitivement.

4e leçon.

On désigne souvent, pour abréger l'écriture, le rapport $\frac{C}{c}$ par la lettre γ.

La première détermination expérimentale de ce rapport est due à Laplace (1820)

On prend une masse de gaz à la pression p, à la température t: on lui fait subir une transformation adiabatique infiniment petite qui l'amène à la pression $p + dp_q$ et à la température $t + dt_q$. L'équation (2) devient, puisque la transformation est adiabatique:

$$0 = C dt_q + h dp_q$$

d'où:

$$C dt_q = -h dp_q$$

Faisons-lui ensuite subir une transformation à volume constant : les variations de température et de pression seront dt_v et dp_v. On a la relation :

$$dq_v = C\,dt_v + h\,dp_v$$

Or la quantité de chaleur dq_v produite dans une transformation à volume constant est égale à $c\,dt_v$.

Donc : $$c\,dt_v = C\,dt_v + h\,dp_v$$

On s'arrange de manière que : $dt_v = dt_q$.

Rapprochons les deux équations :

$$C\,dt_q = -h\,dp_q$$

$$(C-c)\,dt_v = -h\,dp_v$$

et divisons les membre à membre :

$$\frac{C-c}{C} = \frac{dp_v}{dp_q} \qquad 1 - \frac{c}{C} = \frac{dp_v}{dp_q}$$

$$\frac{c}{C} = 1 - \frac{dp_v}{dp_q} \qquad \frac{C}{c} = \frac{1}{1 - \frac{dp_v}{dp_q}}$$

Pour évaluer le rapport $\frac{dp_v}{dp_q}$, on effectuera des transformations finies qui donneront lieu aux variations finies Δp_q, Δp_v et Δt; on les mesure, et l'on forme le rapport $\frac{\Delta p_v}{\Delta p_q}$. Si l'on fait tendre la variation correspondante Δt vers 0, la limite de ce rapport sera précisément $\frac{dp_v}{dp_q}$.

Pour déterminer le rapport fini $\frac{\Delta p_v}{\Delta p_q}$, Laplace n'eut pas besoin de faire d'expériences. En 1812, deux manufacturiers

de Dijon, Clément et Desormes, avaient fait des expériences dans une tout autre intention ; imbus de l'hypothèse d'un fluide calorique, ils voulaient mesurer la quantité de calorique que contient le vide.

Description du ballon. On commence par raréfier l'air du ballon ; cela le refroidit. On le laisse revenir à la température extérieure t. On note alors la hauteur manométrique h_1. On ouvre alors le robinet un instant jusqu'à ce que la pression intérieure devienne égale à la pression atmosphérique, ce qu'on constate en voyant le manomètre tomber à 0. Il s'effectue une compression adiabatique (à cause de la rapidité), et par suite le gaz s'échauffe. Puis il se refroidit peu à peu, et revient à la température extérieure t : sa pression diminue, et le manomètre monte de h_2 (inférieur à h_1.) C'est une transformation à volume constant, la capacité du ballon ne variant pas sensiblement. La variation de température Δt est la même dans les 2 phases, car on suppose que la température extérieure n'a pas varié. Dans la 1e phase, la pression a augmenté de h_1 ; dans la seconde, où la température a baissé de Δt, la pression a diminué de h_2 ; donc, si la température avait monté de Δt, la pression aurait augmenté de h_2. On a donc :

$$\frac{\Delta p_q}{\Delta p_v} = \frac{h_1}{h_2} \qquad \frac{C}{c} = \lim \frac{1}{1 - \frac{\Delta p_v}{\Delta p_q}} = \lim \frac{h_1}{h_1 - h_2}$$

Pour trouver la valeur-limite, on fait décroître progressivement h_1 (puisqu'on dispose de la pression initiale), on mesure h_2 et l'on calcule $\frac{h_1}{h_1 - h_2}$. Les valeurs successives qu'on obtient ainsi arrivent à ne différer que d'une quantité inférieure à la limite des erreurs d'expérience. On prend leurs décimales communes et l'on a la limite cherchée. On a trouvé ainsi: 1,41.

Laplace prit pour valeur de γ un seul des rapports $\frac{h_1}{h_1 - h_2}$, au lieu de leur limite. Il pria Gay-Lussac et Welter de refaire les expériences. Ils opérèrent en sens inverse, en comprimant d'abord ~~le gaz~~ l'air dans le ballon. De plus, ils varièrent beaucoup les conditions: ils opérèrent entre −20° et +40°, et, pour la pression initiale (h_1), entre 14 cm. et 146 cm. de mercure (près de 2 atmosphères). Seulement pour les pressions élevées, l'air du ballon au lieu de se détendre dans l'air ambiant, se détendait dans un autre ballon à une pression un peu inférieure. Gay-Lussac et Welter ont trouvé ce résultat important, que, pour l'air, $\frac{C}{c}$ est indépendant de la température et de

la pression (du moins dans les limites où ils ont opéré.)

Laplace a déduit de ce fait remarquable une relation simple entre le volume et la pression d'un gaz dans une transformation adiabatique. La quantité de chaleur mise en jeu étant nulle, l'équation (3) donne, pour l'unité de masse du gaz :

$$0 = k\,dp_q + \lambda\,dv_q \,.$$

ou (v. p. 25) :

$$\frac{c}{\frac{\partial p}{\partial t}}\,dp - C\,\frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial t}}\,dv = 0 .$$

ou simplement : $dp - \frac{C}{c}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)dv = 0 .$

On remarquera que cette relation a été obtenue sans faire aucune hypothèse : la méthode précédente n'en implique aucune, et ne suppose nullement que le gaz soit parfait — Supposons maintenant que le gaz obéisse à la loi de Mariotte : $pv = A$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{A}{v^2} = -\frac{p}{v}$$

L'équation devient :

$$dp + \frac{C}{c}\cdot\frac{p}{v}\,dv = 0$$

Supposons de plus que $\frac{C}{c}$ soit indépendant du volume et de la pression (comme pour l'air) ; l'équation peut s'écrire :

$$\frac{dp}{p} + \gamma\,\frac{dv}{v} = 0$$

Intégrons : $\log p + \gamma \log v = C^{te} = \log B .$

$$\log pv^\gamma = \log B \qquad pv^\gamma = B .$$

Telle est l'équation de Laplace. Elle est vraie pour une masse quelconque de gaz, à une constante près (m^γ.)

On peut s'en servir pour calculer γ au moyen d'une seule expérience. En effet, appliquons cette formule à la 1e phase, qui est une transformation adiabatique. Soient p_1 et v_1 la pression et le volume initiaux, p_2 et v_2 à la fin ; on a, en vertu de l'équation de Laplace :

$$p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$$

ou : $\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\gamma = \frac{p_2}{p_1}$ $\qquad \gamma \log \frac{v_1}{v_2} = \log \frac{p_2}{p_1}$

Donc :

$$\gamma = \frac{\log \frac{p_2}{p_1}}{\log \frac{v_1}{v_2}}$$

Dans ~~la 2e phase (transformation isothermique)~~ l'ensemble des 2 transformations le gaz obéit à la loi de Mariotte ; on a p_1, v_1 au commencement, $p_3\ v_3$ à la fin : donc :

$$p_1 v_1 = p_3 v_3$$

Or la 2e ~~transformatio~~ phase est une transformation à volume constant :

$$v_2 = v_3.$$

L'équation précédente donne donc :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_3}{p_1}$$

L'expression de $\frac{C}{c}$ est aussi finalement :

$$\gamma = \frac{\log \frac{p_2}{p_1}}{\log \frac{p_3}{p_1}}.$$

Pour calculer γ, il suffit de mesurer p_1, p_2, p_3 dans une seule et même expérience. Mais il faut bien remarquer que cette méthode de détermination de γ n'est pas générale, car elle suppose 1° que le gaz obéit à la loi de Mariotte; 2° que le rapport $\frac{C}{c}$ est indépendant du volume & de la pression.

Pour faire la critique de l'expérience, il faut rechercher si les transformations effectuées sont rigoureusement conformes à la théorie : si la 1e est bien adiabatique, la 2e bien à volume constant, et si p_2 est bien égal à la pression atmosphérique. Or on peut fermer le robinet un peu trop tôt (avant que la pression soit égalisée) ou un peu trop tard (lorsque le refroidissement a commencé.) On peut ainsi introduire trop peu ou trop de gaz dans le ballon. De plus, M Cazin a montré que l'ouverture du robinet produit des oscillations dans le gaz du ballon, et comme on le referme à un moment quelconque de la phase oscillatoire, on peut encore enfermer trop ou trop peu de gaz. ~~Il~~ Mais comme il y a autant de chances pour que les erreurs se produisent dans un sens que dans l'autre, elles doivent se compenser si l'on fait un grand nombre d'expériences et qu'on prenne la moyenne des résultats. D'autre part, les oscillations sont d'autant plus petites que la raréfaction (ou compression) du gaz est plus faible,

c.à.d. que la différence de pression est moindre. Il y a donc avantage à opérer avec une petite différence de pression.

Pour que la 1e transformation soit bien adiabatique, il y a intérêt à ce que la surface de refroidissement soit petite par rapport au volume du gaz. C'est pourquoi l'on emploie un gros ballon sphérique (la surface croît comme le carré, et le volume comme le cube du rayon.)

Regnault a remarqué que l'on introduit dans le ballon une petite quantité d'air à la température extérieure t, laquelle, en se mêlant au gaz intérieur de temp. $t+\Delta t$, doit abaisser un peu sa température et par suite sa pression finale. Il y a donc encore avantage à employer de faibles raréfactions. Mais cet inconvénient est complètement supprimé par la méthode de Gay-Lussac, qui comprime le gaz, de sorte qu'au moment où l'on ouvre le robinet, du gaz sort au lieu de rentrer.

Pour toutes ces raisons, Röntgen a ~~employé~~ opéré sur des raréfactions très faibles, et pour les mesurer avec précision il a employé un manomètre métallique très sensible.

Reprenons l'équation initiale (p. 39):

$$dp_q = \frac{C}{c}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) dv_q.$$

La dérivée partielle de la pression par rapport au volume est égale à sa dérivée ~~totale~~ à ~~température~~ constante:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{dp_t}{dv_t}$$

Si l'on s'arrange de manière que $dv_t = dv_q$, on obtient la formule de Reech:

$$dp_q = \frac{C}{c}\, dp_t \qquad \text{ou} \qquad \frac{C}{c} = \frac{dp_q}{dp_t}$$

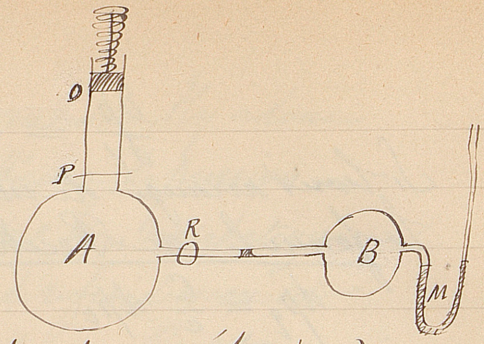
Cette formule fournit donc un nouveau moyen d'évaluer γ; il suffit de mesurer les variations de pression d'une même ~~ga~~ masse de gaz correspondant à une même variation de volume Δv, 1° dans une transformation adiabatique; 2° dans une transformation isothermique. On formera le rapport $\frac{\Delta p_q}{\Delta p_t}$; sa limite (pour $\Delta v = 0$) sera γ:

$$\frac{C}{c} = \lim \frac{\Delta p_q}{\Delta p_t}.$$

Cette méthode est absolument générale; elle ne suppose rien sur la nature du fluide, et s'applique aux gaz les moins parfaits.

On pourrait appliquer cette formule à l'expérience de Clément ~~et~~ Desormes, et retrouver le même résultat.

M. Maneuvrier a déterminé directement Δp_q et Δp_t. Il emploie un ballon A terminé par un corps de pompe dans lequel peut se mouvoir un piston poussé par un puissant ressort et retenu par une gâchette. Quand on presse sur la gâchette, le piston enfonce brusquement d'une longueur connue OP: le gaz du ballon subit une compression adiabatique.



Pour mesurer la variation de pression correspondante Δp_q, le ballon A communique avec un autre ballon B par un tube portant un robinet R ; ce robinet s'ouvre un instant (par un déclanchement électrique) au moment précis où le piston arrive en P (au bout de sa course.) Dans le tube peut se mouvoir un index liquide qui sépare les gaz contenus dans les 2 ballons. Si le gaz comprimé en A a une pression égale à celui qui est en B, l'index ne bouge pas au moment où le robinet R s'ouvre. Dans ce cas, la pression en A sera mesurée par le manomètre du ballon B.

On pourrait obtenir par tâtonnements cette égalité de pression, mais ce serait très long. L'appareil est construit de manière à se régler lui-même : en effet, si les pressions ne sont pas égales au moment où le robinet s'ouvre, l'index se déplacera dans le tube de manière à diminuer leur inégalité, et si l'on répète l'opération un certain nombre de fois, les pressions arriveront à s'égaliser, ce que dénote l'immobilité de l'index. On peut même supprimer l'index : toute ~~augment~~ variation de pression dans le ballon B se manifestant au manomètre M, on sait que l'égalité des pressions est atteinte quand le manomètre ne bouge plus au moment de l'ouverture du robinet. Ce critérium est même plus sensible que l'index liquide

Quant à la variation à température constante Δp_0, M. Maneuvrier la calcule, connaissant la variation de volume Δv (capacité du corps de pompe OP), soit par la loi de Mariotte, si le gaz y obéit, soit au moyen des tables de Regnault dressées pour corriger la loi de Mariotte.

5e leçon

Un autre moyen de déterminer le rapport $\frac{C}{c}$ pour un gaz consiste à mesurer la vitesse de transmission du son dans ce gaz.

Rappelons que la vitesse de propagation d'un ébranlement quelconque au sein d'un fluide élastique est donnée par la formule de Newton :

$$V = \sqrt{\frac{E}{D}}$$

où D est la densité du fluide, et E son élasticité, définie comme suit. Soit un accroissement de pression Δp, et Δv la ~~chan~~ variation de volume correspondante (négative); $-\frac{\Delta v}{v}$ s'appelle la compression (positive) du fluide. Son élasticité est le rapport de l'augmentation de pression à la compression, ou plutôt la limite de ce rapport (la formule de Newton n'est en effet applicable qu'aux ébranlements infiniment petits.) Donc :

$$E = \lim \frac{\Delta p}{\left(\frac{-\Delta v}{v}\right)} = -v \lim \frac{\Delta p}{\Delta v} = -v \frac{dp}{dv}$$

On voit que l'élasticité du fluide n'est déterminée que lorsque l'on connaît le mode de transformation car la dérivée $\frac{dp}{dv}$ dépend de ce mode. Par exemple pour une même diminution de volume Δv, l'accroissement de pression Δp est plus grand dans une transformation adiabatique que dans une transformation isothermique, car dans la première la température s'élève; donc l'élasticité est aussi plus grande.

Appliquons ces considérations à la transmission du son dans un gaz. En un même point du gaz, il y a tantôt compression et tantôt dilatation, et cela à des intervalles très courts; la chaleur mise en jeu n'a donc pas le temps de se communiquer; par conséquent la transformation est adiabatique (au moyen dans un tuyau suffisamment large, où l'influence des parois est négligeable.)

Or dans une transformation adiabatique on a, en supposant que le gaz obéit à la loi de Mariotte (p. 39[1]):

$$\frac{dp}{p} + \frac{C}{c}\frac{dv}{v} = 0$$

d'où l'on conclut:

$$E = -v\frac{dp}{dv} = -v\left(-\frac{C}{c}\frac{p}{v}\right) = \frac{C}{c}p.$$

Quant à la densité D, on la tire de la formule de la masse:

$$M = 1,276 . 10^{-9} \frac{Vp\delta}{1+\alpha t}$$

où δ est la densité du gaz par rapport à l'air ; il vient :

$$D = 1,276 . 10^{-9} \frac{p\delta}{1+\alpha t}.$$

Portons ces ~~valeurs~~ expressions dans la formule de Newton :

$$V = \sqrt{\frac{\frac{C}{c} p(1+\alpha t)}{1,276 . 10^{-9} p\delta}} = 28000 \sqrt{\frac{\frac{C}{c}(1+\alpha t)}{\delta}}$$

On voit que la pression s'élimine ; ainsi la vitesse du son est indépendante de la pression, du moins pour un ébranlement infiniment petit. On devra donc mesurer la vitesse de sons d'intensité de plus en plus faible, et prendre la limite des nombres obtenus.

Newton avait cru que la transformation est isotherme (le gaz ne s'échauffant pas), et, admettant la loi de Mariotte :

$$pv = C^{te},$$

il en avait tiré : $\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = 0,$

Il était finalement arrivé à la formule :

$$V = 28000 \sqrt{\frac{1+\alpha t}{\delta}}$$

qui ne diffère de la vraie que par le facteur $\frac{C}{c}$. Or en faisant $t = 0$, et $\delta = 1$ (dans le cas de l'air), il trouvait

$V = 28000$ cm ou 280 mètres,

résultat qui ne concordait pas avec les mesures déjà effectuées de la vitesse du son dans l'air. Newton ne sut

pas comment expliquer ce désaccord. C'est Laplace (en 1815) qui a trouvé que la transformation devait être adiabatique; et c'est parce que le facteur $\frac{C}{c}$ s'introduisait alors dans la formule qu'il eut besoin de le déterminer; il trouva la valeur assez exacte 1,4, d'où il conclut: $V = 33000$

résultat conforme cette fois à l'expérience.

Lorsque le gaz n'obéit pas à la loi de Mariotte, on peut corriger la formule en conséquence. La correction est en général très faible.

Inversement, connaissant la vitesse du son dans un gaz, la formule de Newton permet de calculer $\frac{C}{c} = \gamma$. Il est assez difficile d'obtenir la mesure absolue de cette vitesse dans un gaz autre que l'air; mais on peut aisément trouver le rapport des vitesses du son dans différents gaz, et par suite déterminer le rapport des nombres γ correspondants. Si l'un des gaz comparés est l'air, dont on connaît le γ, on aura le γ de l'autre:

$$V_1 = 28000 \sqrt{\frac{\gamma_1 (1 + \alpha t_1)}{\delta_1}}$$

$$V_2 = 28000 \sqrt{\frac{\gamma_2 (1 + \alpha t_2)}{\delta_2}}$$

Donc:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{\gamma_1}{\gamma_2}} \sqrt{\frac{(1 + \alpha t_1)\, \delta_2}{(1 + \alpha t_2)\, \delta_1}}$$

d'où l'on tire : $$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 \frac{1+\alpha t_2}{1+\alpha t_1} \times \frac{\delta_1}{\delta_2}$$

Les températures et les densités étant connues, il suffit de déterminer $\frac{V_1}{V_2}$. Or on sait que la longueur d'onde d'un son est ~~le~~ égale au chemin parcouru par le son pendant la durée ~~d'une~~ oscillation. Soit T cette durée, on a par définition : $$\lambda = VT$$

D'autre part, soit n le nombre des vibrations par seconde, on a : $$nT = 1, \qquad T = \frac{1}{n}.$$

Donc : $$V = n\lambda.$$

On peut déterminer n et λ par des expériences d'acoustique. Pour cela, on peut employer 2 méthodes particulières qui n'exigent que la mesure soit de n, soit de λ.

1° Si l'on fait chanter un tuyau d'orgue en y soufflant deux gaz différents, la longueur d'onde du son produit est la même, mais la hauteur du son n'est pas la même, c. à d. que les nombres de vibrations sont différents. Dans ce cas, $\lambda_1 = \lambda_2$; il suffit de mesurer n_1 et n_2. Cette méthode a été employée par Masson, pour comparer différents gaz à l'air.

2° On peut faire rendre à un tuyau ~~de verre~~ rempli tour à tour de divers gaz un son de hauteur déterminée, et mesurer directement les longueurs d'onde correspondantes. Dans ce cas, $n_1 = n_2$;

on ne tient compte que du rapport de λ_1 à λ_2. Cette méthode a été employée par MM. Kundt et Warburg pour des gaz difficiles à manier (vapeurs de mercure et de phosphore à 300°.)

On a ainsi trouvé les valeurs suivantes de $\frac{C}{c}$:

1° pour les gaz monoatomiques (mercure), 1,66 ;
——— diatomiques, de 1,40 à 1,41 ;
——— triatomiques, de 1,27 à 1,30 ;
——— tétraatomiques (phosphore), 1,18.

On remarque que le produit $C\delta$ est le même pour les catégories de gaz pour lesquels $\frac{C}{c}$ est le même.
Le rapport $\frac{C}{c}$ paraît indépendant de la température et de la pression pour les gaz voisins de l'état parfait.

Thermodynamique

La Thermodynamique repose sur deux principes expérimentaux : le principe de l'équivalence ou de l'énergie, qui est une relation entre le travail et la chaleur ; et le principe de Carnot-Clausius, ou de l'entropie, qui est une relation entre la chaleur mise en jeu par un système et la température des sources auxquelles est empruntée cette chaleur.

Dans beaucoup de phénomènes mécaniques, notamment dans les frottements, il y a création de chaleur et en même temps dépense de travail (expérience de Tyndall). Inversement, Hirn a constaté que si une machine fournit du travail, il y a perte de chaleur. Il a été conduit à supposer qu'il y avait une relation entre la chaleur et le travail, et il a trouvé que cette relation est très simple : c'est une proportionnalité.

Précisons le sens des quantités de chaleur et de travail. Supposons que le système considéré soit soumis à des forces extérieures ; soit T le travail de ces forces. Le travail mis en jeu par le système est par définition :

$$W = -T.$$

Si le travail des forces extérieures est positif (moteur), W est négatif ; on dit que le système reçoit du travail. Si

le travail des forces extérieures est négatif (résistant), W est positif, le système fournit du travail.

Exemple : une dynamo fait monter un poids : elle fournit du travail ; le poids redescend en faisant tourner la dynamo : elle reçoit du travail.

Autre exemple : un gaz enfermé dans un corps de pompe, sous un piston chargé de poids, fournit du travail quand le piston s'élève, reçoit du travail quand il s'abaisse.

— D'autre part, la quantité de chaleur reçue par le système sera comptée positivement ; — fournie par le système, — négativement.

Énoncé du principe de l'équivalence :

Si un système n'est en relation avec les corps extérieurs que par des échanges de chaleur ou de travail, et si après une série de transformations il revient à son état initial :

1° S'il a reçu du travail, il a fourni de la chaleur, ou s'il a fourni du travail, il a reçu de la chaleur ;

2° Il existe un rapport constant entre le travail et la quantité de chaleur mis en jeu pendant toutes ces transformations.

Ce rapport constant est désigné par la lettre J. C'est un nombre positif, en vertu de nos conventions de signes :

et c'est précisément pour cela que l'on attribue le même signe au travail fourni et à la chaleur reçue d'une part, du travail reçu et à la chaleur fournie d'autre part, de sorte que W et Q soient toujours de même signe :

$$W = JQ.$$

Précisons les restrictions contenues dans l'énoncé.
Une condition nécessaire est que l'état final soit identique à l'état initial. Par exemple, l'ensemble de la dynamo et des accumulateurs s'est échauffé pendant l'expérience précédente : il fournit donc à la fois du travail et de la chaleur (en revenant à la température initiale) Mais l'état final n'est pas identique à l'état initial : la composition chimique des accumulateurs a changé.
Une autre condition nécessaire est que le système n'ait avec l'extérieur que des relations de travail et de chaleur. Par exemple, il ne doit pas subir d'action électrique ou magnétique. Ainsi la dynamo, considérée isolément, produit à la fois de la chaleur et du travail, sans en recevoir : mais c'est qu'elle reçoit un courant électrique.
Avant d'exposer la démonstration expérimentale du principe de l'équivalence, il est nécessaire de définir la notion d'énergie.

Nous appellerons, désormais, pour abréger, transformations simples celles qui ne mettent en jeu que du travail et de la chaleur.
En vertu du principe, on peut dire que dans une transformation simple dont l'état final est identique à l'état initial, on a : $JQ - W = 0$.
Si au contraire l'état final diffère de l'état initial, on a en général : $JQ - W \gtrless 0$.
Par définition, cette quantité $(JQ - W)$ est la variation d'énergie du système, ΔU.
En vertu du principe de l'équivalence, cette variation d'énergie ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non de la transformation intermédiaire, qui peut ~~être~~ varier à l'infini.
Soit en effet une 1e transformation directe pour laquelle on a : $\Delta U_1 = JQ_1 - W_1$
Supposons qu'on ramène le système à l'état initial par la transformation 2 : $\Delta U_2 = JQ_2 - W_2$
L'ensemble de ces 2 transformations obéit au principe ; donc $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ $\Delta U_1 = -\Delta U_2$.
Faisons maintenant subir au système la transformation 3, différente de la transformation 1, mais qui l'amène au même état final : $\Delta U_3 = JQ_3 - W_3$
Or l'ensemble des transformations 2 et 3 obéit encore

au principe (l'état final étant identique à l'état initial);
donc: $\Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$ $\Delta U_3 = -\Delta U_2$.
On trouve par conséquent: $\Delta U_3 = \Delta U_1$, c.q.f.d.

Réciproquement, dire que la variation d'énergie est indépendante du mode de transformation, c'est affirmer le principe de l'équivalence.

En effet, soit une transformation qui ramène le système à l'état initial, et $JQ_1 - W_1$ la variation d'énergie correspondante. On peut évidemment obtenir le même résultat en effectuant une transformation nulle, c.à d. en laissant le système à l'état initial; la variation de l'énergie sera alors nulle; on aura donc:

$$JQ_1 - W_1 = 0$$

ce qui est la formule du principe de l'équivalence.

On peut attribuer à l'énergie une valeur absolue, en fixant (arbitrairement) un zéro d'énergie. Ainsi définie, l'énergie ne dépend plus que de l'état actuel du système. C'est la variation d'énergie nécessaire pour passer de l'état zéro à l'état actuel. Si l'état actuel est caractérisé par certaines variables indépendantes x, y, z, l'énergie sera fonction de ces paramètres: $U(x, y, z)$. Par suite, sa différentielle sera une différentielle exacte; exprimer ce fait, c'est encore affirmer le principe de

l'équivalence ; c'est sous cette forme qu'on l'introduit dans les calculs.

Pour un fluide dont l'état dépend de 2 variables l'énergie est une fonction de la forme :

$$U = f(x, y)$$

$$dU = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy$$

Si l'on trouve une formule comme celle-ci :

$$dU = A\,dx + B\,dy,$$

on doit avoir (en vertu du principe de l'équivalence) :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad \left(= \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right)$$

Cette relation servira à exprimer le principe de l'équivalence dans le cas de 2 variables indépendantes.

Dans le cas de 3 variables x, y, z, où l'on aurait :

$$dU = A\,dx + B\,dy + C\,dz,$$

on aurait les trois relations analogues :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \qquad \frac{\partial B}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial y} \qquad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial A}{\partial z}.$$

6e Leçon

Réciproquement, si l'on forme la différentielle :

$$J\,dQ - dW = dU$$

et si, en l'exprimant en fonction des variables indépendantes x, y :

$$dU = A\,dx + B\,dy$$

on trouve par expérience l'égalité :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x},$$

il s'ensuit que dU est une différentielle exacte, donc que U est fonction de x et de y, qu'on peut intégrer entre des limites quelconques, de sorte qu'on a :

$$\Delta U = JQ - W$$

On voit que l'énergie est une grandeur de même espèce que le travail, c.à.d qu'elle se mesure par la même unité : l'unité d'énergie, dans l'ancien système, est donc le kilogrammètre ; dans le système C.G.S, c'est l'erg.

Pour rendre plus concrète la notion d'énergie, nous allons passer en revue diverses formes de l'énergie, correspondant à divers cas particuliers.

1° Supposons que le système n'ait avec l'extérieur que des relations mécaniques. La variation d'énergie se réduit au travail du système, lequel est égal et contraire au travail des forces extérieures T : $\Delta U = -W = T$.

Supposons que le système parte du repos, et qu'il ne subisse aucune déformation ; en un mot, que sa transformation se réduise à des mouvements. Le travail des forces extérieures étant positif (puisque c'est elles qui lui impriment ce mouvement), ΔU l'est aussi ; donc l'énergie du système augmente. Ce surplus d'énergie que le système acquiert par le fait même du mouvement

s'appelle *énergie cinétique*. On peut l'exprimer ~~au moyen~~ en fonction de la force vive au moyen du théorème de Leibnitz :

$$\Sigma mv^2 - \Sigma mv_0^2 = 2(T + I)$$

où le premier membre est la variation des forces vives du système, et où T est le travail des forces extérieures et I le travail des forces intérieures. Or dans le cas présent, Σmv_0^2 est nulle, puisque le système part du repos ; I est nul, puisque le système ne se déforme pas ; il reste donc : $\Sigma mv^2 = 2T$

ou $$T = \frac{1}{2}\Sigma mv^2 = \Delta U.$$

Ainsi l'énergie cinétique du système est égale à la moitié de sa force vive.

2° Supposons encore que le système ne soit soumis qu'à des actions mécaniques, mais que, partant du repos et arrivant au repos, il se trouve déformé. Son énergie cinétique est nulle ; néanmoins, son énergie a augmenté, car les forces extérieures ont travaillé pour le déformer :

$$\Delta U = T > 0.$$

Ce surplus d'énergie dû à la déformation du système s'appelle *énergie potentielle*, et se mesure par le travail T nécessaire pour produire cette déformation.

Ces deux formes de l'énergie mécanique peuvent exister simultanément dans un système soumis à la fois à des

mouvements et à des déformations ; par exemple dans une lame élastique qui oscille : en toute position (sauf la moyenne (d'équilibre) et les 2 extrêmes) elle possède à la fois une énergie cinétique et une énergie potentielle. Leur somme constante s'appelle énergie vibratoire.

Si tous les phénomènes physiques étaient réductibles à des phénomènes mécaniques, il n'y aurait que ces deux formes de l'énergie. Mais c'est là une hypothèse gratuite dans l'état actuel de la science. On est donc obligé d'admettre d'autres formes de l'énergie.

3° Énergie calorifique. Si le système ne reçoit que de la chaleur, sans qu'aucun travail soit mis en jeu, la variation de l'énergie est positive (car $Q > 0$) :

$$\Delta U = JQ > 0$$

Donc un corps qui s'échauffe a plus d'énergie.

Nous avons appelé chaleur, provisoirement, ce qu'il y a de plus dans un corps chaud que dans un corps froid : on voit que c'est une forme de l'énergie. Seulement, la chaleur Q est évaluée en calories, tandis que l'énergie $\Delta U = JQ$ est évaluée en unités de travail (ergs par ex.)

Si l'on prend pour zéro d'énergie l'état où le système a le moins d'énergie possible, toutes les variations de l'énergie seront positives, et par suite toutes les valeurs possibles de l'énergie

Dans cette hypothèse, si un système qui ne reçoit rien fournit du travail, son énergie diminue nécessairement; le système ne pourra donc pas fournir plus de travail qu'il n'a d'énergie. On pourrait donc définir l'énergie: la plus grande quantité de travail que le système puisse fournir sans rien recevoir.

Mais cette définition implique une hypothèse, à savoir qu'un système ne peut fournir qu'une quantité limitée de travail; ce qui est vrai en vertu de considérations expérimentales, mais n'est pas évident a priori. Du reste, même en admettant cette hypothèse comme vraie, il est très difficile d'épuiser toute l'énergie d'un système et le travail maximum qu'il peut fournir varie suivant les conditions et les procédés; il ne peut donc servir de définition pratique à l'énergie.

Le principe de l'équivalence a pour conséquence immédiate l'impossibilité du mouvement perpétuel. On entend par mouvement perpétuel (non pas celui d'un pendule qui, n'éprouvant aucun frottement, oscillerait indéfiniment,) mais celui d'une machine qui fournirait indéfiniment du travail sans rien recevoir, et en repassant périodiquement par son état initial.

Or ce serait ~~d'~~ à une transformation simple et fermée pour

laquelle $\Delta U = -W$ serait positif contrairement au principe de l'équivalence. Mais on n'a jamais réussi à réaliser le mouvement perpétuel: c'est donc là une confirmation indirecte du principe.

Nous allons maintenant exposer la vérification expérimentale du principe. On peut employer trois méthodes correspondant aux différentes formes que prend le principe:

1° Faire subir à un système une transformation simple qui le ramène à l'état initial, mesurer Q et W, et voir si leur quotient est constant.

2° Une fois ce quotient J connu approximativement, faire subir au système plusieurs transformations simples partant du même état initial et aboutissant au même état final, et vérifier si $JQ - W$ est constante pour toutes ces transformations.

3° Former la fonction: $JQ - W = U$, évaluer sa différentielle (dans le cas de 2 variables) sous la forme:

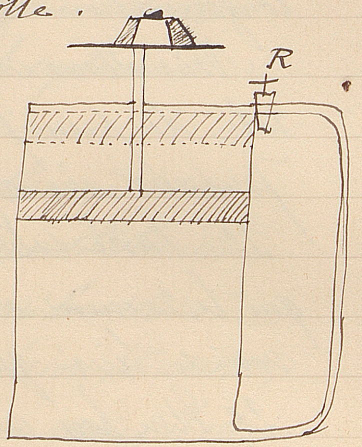
$$dU = A\,dx + B\,dy$$

et vérifier par expérience la relation: $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$.

Nous nous occuperons surtout de la 1e méthode, la seule qui permette de déterminer directement la constante J. Elle a été appliquée à une foule de phénomènes très divers, afin de rendre la vérification plus générale et plus probante.

1e Méthode. I. — La première expérience que nous citerons ne comporte pas de déterminations nouvelles ; elle suppose seulement les propriétés des gaz parfaits, ou même simplement la loi de Mariotte.

Soit une masse m de gaz enfermée dans un corps de pompe par un piston qu'on peut charger de poids. Sa pression étant p, la force qu'elle exerce sur le piston, de section S, est pS. On l'équilibre au moyen de poids, qui empêchent le piston de toucher la paroi supérieure ; il reste au-dessus un espace infiniment petit, et vide.



1e phase. Abaissons la température du gaz de Δt : pour cela, il faut lui prendre une quantité de chaleur égale à $mC\Delta t$, attendu que sa pression est constante.

$$Q_1 = -mC\Delta t$$

Le piston s'abaisse et laisse vide le haut du corps de pompe. Calculons la diminution de volume du gaz, Δv. Sa masse m (connue) est donnée par la formule

$$m = \frac{apv\delta}{1+\alpha t}$$

δ étant la densité du gaz par rapport à l'hydrogène, α le coefficient de dilatation de l'hydrogène $\left(\frac{1}{273}\right)$ et a le nombre $8{,}864 \times 10^{-11}$

On a donc les 2 équations correspondant aux 2 états :

$$m(1+\alpha t) = ap\delta v$$

$$m[1+\alpha(t-\Delta t)] = ap\delta(v-\Delta v)$$

D'où :

$$m\alpha\Delta t = ap\delta\Delta v$$

Or quand le piston s'enfonce, la force extérieure $F = pS$ effectue un travail positif qui est :

$$F\Delta e = pS\Delta \varepsilon = p\,\Delta v$$

Or, d'après la formule précédente :

$$p\Delta v = \frac{m\alpha\Delta t}{a\delta}$$

Le travail effectué par le système est donc négatif :

$$W_1 = -\frac{m\alpha\Delta t}{a\delta}.$$

2e phase. Fixons le piston dans sa nouvelle position (par une clavette), et élevons sa température de Δt, de manière à le ramener à la température initiale ; la transformation étant cette fois à volume constant, la quantité de chaleur gagnée par le gaz est :

$$Q_2 = +mc\Delta t.$$

Quant au travail produit, il est nul.

3e phase. Ouvrons le robinet R qui fait communiquer la partie inférieure avec la partie supérieure du corps de pompe. Le gaz se détend, et se refroidit dans la partie inférieure, mais il se comprime et par suite s'échauffe dans la partie supérieure ; l'équilibre thermique se rétablit grâce à la

conductibilité du piston et des parois du corps de pompe. Or une expérience de Joule prouve que, dans ce cas, la ~~gaz~~ masse totale du gaz ne perd ni ne gagne de chaleur (cela n'est vrai que pour les gaz soumis à la loi de Mariotte, ce qui a été déjà supposé.) Ainsi la quantité de chaleur mise en jeu dans cette phase est nulle; le travail aussi.

La pression étant maintenant la même au-dessus et au-dessous du piston, on peut retirer les poids qui le chargent; on peut même équilibrer le poids du piston. Si alors on le rend libre (en ôtant la clavette) il restera immobile.

4e phase. Relevons le piston jusqu'en haut, ce qui peut se faire avec une force infiniment petite (puisqu'il ne pèse plus), donc avec un travail infiniment petit (le chemin parcouru étant fini: Δe). Enfin chargeons de nouveau le piston des mêmes poids qu'à l'origine, de manière à laisser vide au-dessus de lui un espace infiniment petit: on produit ainsi un travail infiniment petit ε, et une chaleur de compression infiniment petite η.

En résumé, le travail total mis en jeu dans les 4 phases se réduit à W_1, et la chaleur totale à $Q_1 + Q_2$:

$$W = -\frac{m\alpha\Delta t}{a\delta} \qquad Q = -m(C-c)\Delta t$$

Donc: $$J = \frac{W}{Q} = \frac{\alpha}{a\delta(C-c)} = \frac{\alpha}{a\delta C\left(1-\frac{c}{C}\right)}$$

toutes les quantités qui figurent dans cette formule étant connues, on n'a pas besoin de faire d'expérience; on peut calculer J.

On sait que pour les gaz parfaits diatomiques, le rapport $\frac{c}{C}$ est constant, et le produit $C\delta$ aussi (p. 50); a et α sont des nombres fixes. Donc J est constant pour cette classe de gaz. Il en est de même pour les gaz parfaits triatomiques. De plus, si l'on compare ~~les~~ entre eux les gaz diatomiques et triatomiques, on trouve la même valeur de J pour les uns et pour les autres.

Calculons J pour l'hydrogène, par exemple; faisons:

$$\delta = 1, \quad \alpha = \frac{1}{273}, \quad C = 0{,}409 \quad \frac{C}{c} = 1{,}41.$$

On trouve les résultats suivants:

$$J = 425 \left[\frac{\text{kilogrammètre}}{\text{grande calorie}}\right], \quad J = 4{,}17 \times 10^7 \left[\frac{\text{erg}}{\text{petite calorie}}\right] \text{CGS.}$$

II. Dans des expériences d'un genre bien différent, on mesure la chaleur produite par des frottements, et le travail dépensé pour vaincre ces frottements. Une fois le système revenu à sa position initiale et immobile, on le refroidit pour le ramener à la température initiale; soit q la chaleur qu'on lui enlève alors; la chaleur créée par le frottement est:

$$Q = -q.$$

D'autre part, soit T le travail effectué sur le système; le travail produit est:

$$W = -T.$$

On aura donc : $J = \frac{W}{Q} = \frac{T}{q}$.

Dans quelques expériences on retirait au système la chaleur produite à mesure par un courant d'eau. Dans d'autres, on se contente de mesurer l'élévation de température θ produite par le frottement dans un milieu homogène et bon conducteur (dont la température est uniforme.) Soit a la chaleur spécifique de ce milieu, on aura : $q = a\theta$,

et par suite : $J = \frac{T}{a\theta}$.

Expériences de Joule (1848-50.)

Description de l'appareil. L'axe des palettes est porté par des colliers qui sont noyés dans le calorimètre, de manière à communiquer à l'eau la chaleur du frottement. Un cylindre de buis (mauvais conducteur) intercepte l'axe à la sortie du cylindre, pour empêcher la perte de chaleur par conductibilité.

On évite autant que possible la production de chaleur en dehors du calorimètre, en diminuant les frottements : les poulies sont suspendues comme dans la machine d'Atwood.

On peut désembrayer le treuil pour remonter les poids quand ils sont arrivés au bas de leur course. On répète 20 fois l'opération ; on note la température au début, après la 10e et après la 20e (pour ~~évaluer~~ corriger la déperdition)

On obtient ainsi une élévation notable de température, qui permet une détermination plus précise.

Evaluons le travail dépensé pendant une seule opération. Soit M la masse de chacun des poids, h leur hauteur de chute : leur travail est $2Mgh$.

Mais il faut en retrancher, d'abord l'énergie cinétique perdue à la fin de chaque opération (celle des palettes est absorbée par l'eau du calorimètre, mais celle des poids se transforme en chaleur par leur choc sur le sol); ensuite le travail perdu par les frottements.

Pour faire le départ de ces travaux, imaginons les fils coupés entre le treuil et les poulies, et appliquons 2 forces égales et opposées en chaque point de section.

Considérons d'abord le système formé par le treuil et les palettes : le travail effectué par la force qui tire ~~les fils~~ chaque fil est W; $2W$ est le travail transformé en chaleur dans le calorimètre ; celui qu'il s'agit de mesurer.

Considérons ensuite le système formé par chaque poids, la poulie correspondante et le fil coupé : le travail effectué par la force est $-W$; il faut y ajouter le travail résistant dû aux frottements, $-\varphi$. En vertu du théorème de Leibnitz la force vive finale (qu'on peut réduire à celle du poids) est égale à la somme des travaux du système :

$$Mv^2 = 2(Mgh - W - \varphi)$$

cette formule comprenant les 2 systèmes symétriques.
Il est facile de mesurer v pendant la chute, car la vitesse est uniforme (à cause des frottements.) Pour déterminer φ, Joule désembrayait le treuil, et le mettait sur un support dont le frottement est négligeable. Puis il enroulait les 2 fils en sens inverse, de manière que les 2 poids se contrarient; et il ajoutait une petite surcharge, choisie de manière à leur imprimer à très peu près la même vitesse de chute v (c'est au fond une machine d'Atwood.) Soit m la masse additionnelle; on a l'équation:

$$Mv^2 = mgh - 2\varphi'$$

On peut admettre que $\varphi' = \varphi$, et par conséquent calculer φ par cette équation. On trouve que φ est $\frac{1}{140}$ du travail total. On tire la valeur de W de la première équation, et on la divise par Q mesuré au calorimètre. Joule trouva ainsi, en moyenne: $J = 428,9$.
Variant les expériences, il employa un calorimètre à mercure avec des palettes de fer, et trouva: $J = 424,4$.
Enfin il mesura la chaleur produite par le frottement de 2 morceaux de fer l'un sur l'autre, et trouva:

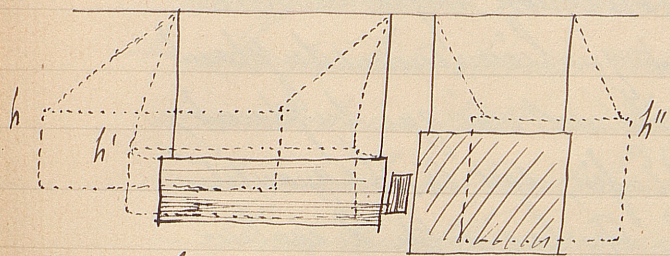
$$J = 425,2.$$

Cette concordance est tout à fait concluante, étant donné

la diversité des phénomènes employés à mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur

7e leçon

III. Expérience de Hirn. Hirn mesurait l'équivalent mécanique de la chaleur par l'écrasement d'une masse de plomb ayant la forme d'un cylindre creux. Le marteau était une masse de fonte cylindrique de 300 kilogrammes, l'enclume un bloc de grès des Vosges de 900 kil., l'un et l'autre suspendus horizontalement et pouvant osciller.



On mesure la température t du cylindre de plomb avant l'expérience. On élève le marteau à la hauteur h et on le laisse retomber en écrasant le plomb. Il rebondissait à une hauteur h', l'enclume remontait à une hauteur h''. Aussitôt on mettait dans la cavité du cylindre une masse d'eau connue, où l'on plongeait un thermomètre dont on notait les indications : on en déduit la température θ que le ~~t~~ plomb devait avoir immédiatement après le choc.

Pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur, on considère le système formé par le plomb, le marteau et l'enclume ~~les 3 corps~~ ; soit U_0 son énergie quand les 3 corps sont dans leur position d'équilibre ; On prend pour état initial le moment où les 3 corps se trouvent

dans cette position (immédiatement avant le choc) et pour état final le moment où ils quittent cette position (immédiatement après le choc.) L'état final est identique à l'état initial, à part l'écrasement du plomb; donc l'énergie totale du système doit être la même après qu'avant. L'énergie ~~dans~~ initiale est $U_0 + V$, V étant la demi force vive du marteau au moment du choc; soient V' et V'' les demi forces vives du marteau et de l'enclume aussitôt après le choc, l'énergie finale se composera de U_0, V' et V'', plus un terme $\underline{w}$ dû à la déformation du plomb. Hirn négligeait ce terme, en admettant que l'écrasement du plomb ne fait pas varier son énergie: cela n'est vrai que du plomb, parce qu'il ne s'écrouit pas(1) Enfin, soit Q_1 la quantité de chaleur gagnée par le plomb, Q_2 la quantité de chaleur gagnée par les 2 autres corps; elles figureront dans l'énergie finale, de sorte qu'on a en définitive l'équation:

$$U_0 + V = U_0 + V' + V'' + J(Q_1 + Q_2)$$

d'où l'on tire:

$$J = \frac{V - V' - V''}{Q_1 + Q_2}$$

Les forces vives qui figurent au numérateur se mesurent par les travaux correspondants (M_1 masse du marteau, M_2 de l'enclume):

$$V = M_1 g h \qquad V' = M_1 g h' \qquad V'' = M_2 g h''$$

(1) On peut démontrer qu'une simple déformation ne modifie pas l'énergie potentielle d'un corps, quand elle ne modifie pas sa structure.

Quant au dénominateur, il est facile de calculer Q_1. Hirn négligeait Q_2 en se fondant sur une autre expérience: il supprimait le plomb et faisait choquer le marteau contre l'enclume. Le choc était beaucoup plus fort, les 2 corps remontaient beaucoup plus haut, et la chaleur produite Q devait être bien supérieure à Q_2; on avait l'équation:

$$V_0 + V = V_0 + V' + V'' + JQ$$

Or Hirn trouvait sensiblement: $V = V' + V''$

d'où il concluait que la chaleur Q était négligeable et à plus forte raison la chaleur bien moindre Q_2.

Les résultats obtenus varient entre 415 et 435; ce manque de concordance tient à des erreurs accidentelles, qui s'éliminent quand on prend la moyenne: on trouve 425.

Dans toutes les expériences précédentes, on produisait de la chaleur en dépensant du travail.

IV. Dans un autre ordre d'expériences, Hirn a mesuré le travail produit, correspondant à une perte de chaleur, dans les machines à vapeur de la filature de Logelbach (près Colmar) Ces machines ayant un condenseur, la même masse d'eau servait indéfiniment, et repassait périodiquement par le même état initial et le même état final quand le régime permanent était établi. On observait la machine pendant un nombre entier de périodes (coups de piston)

Le système considéré se compose de la masse d'eau et des divers récipients qui la renferment. On en exclut le foyer, l'eau qui circule à l'extérieur du condenseur & le refroidit, enfin le piston et autres organes mécaniques qui travaillent.

Le travail W fourni au piston était mesuré par un indicateur de Watt.

La quantité de chaleur mise en jeu Q se compose de q_1 fournie par le foyer, $-q_2$ cédée à l'eau qui entoure le condenseur, et $-q'$ perdue par rayonnement. Le terme q_1 se calcule facilement: on connaît la pression, donc la masse de vapeur qui passe à chaque coup de piston; on connaît la chaleur latente de vaporisation à la température de la chaudière: le produit est la chaleur q_1 absorbée par l'eau vaporisée. Pour connaître q_2, on mesure la température de l'eau qui circule autour du condenseur, ~~à l'entrée~~ au commencement et à la fin de l'expérience. Quant à q', Hirn le négligeait, de sorte qu'il obtenait pour Q une valeur un peu trop grande.

Hirn a fait plusieurs séries d'expériences. Dans une première série il s'arrangea pour obtenir un travail constant, et fit varier la détente dans des limites assez étendues. Il trouva la même quantité de chaleur dépensée, pour des valeurs très différentes de la détente.

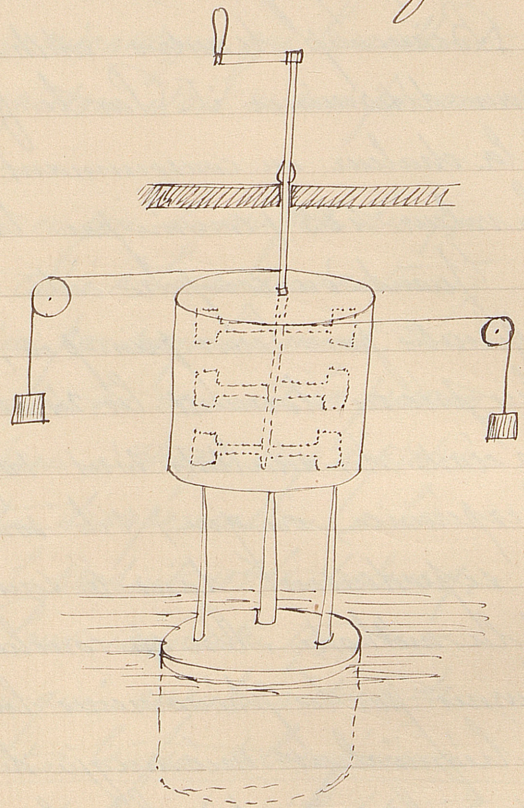
Dans une autre série, Hirn mesura à la fois le travail et la quantité de chaleur: il trouva pour J des valeurs voisines de 420, trop faibles, comme on devait s'y attendre.

Beaucoup d'autres méthodes ont été encore employées pour déterminer J. Par le forage des métaux, qui développe de la chaleur en consommant du travail, Hirn a trouvé la valeur 425 (comme par l'écrasement du plomb)

Quand on compare entre elles toutes ces méthodes, très différentes par leurs principes, on trouve que les méthodes les plus précises donnent les résultats les plus concordants; que les écarts des résultats sont toujours de l'ordre des erreurs d'expérience, ou que, s'ils sont dus à des erreurs systématiques, ils se produisent dans le sens que faisait prévoir la critique de la méthode. On ~~en~~ conclut de l'accord des résultats fournis par les phénomènes les plus variés la constance de l'équivalent mécanique de la chaleur. Le principe de l'équivalence a donc la valeur d'une véritable loi physique, vérifiée et confirmée par l'expérience.

On peut se demander quelles sont les méthodes les plus exactes pour la détermination de J. Ce sont, d'abord, les méthodes qui emploient les frottements; ensuite, quelques-unes des méthodes électriques qu'on exposera dans la suite du cours. Nous allons exposer les méthodes de frottement les plus précises.

V. Joule a repris en 1878 ses expériences sur le frottement de l'eau, en modifiant son appareil de manière à obtenir la mesure du travail sans avoir aucune correction à faire.



Le calorimètre était cette fois suspendu par l'axe des palettes, qu'on faisait tourner à la main avec une vitesse uniforme. L'axe tendait à entraîner le calorimètre dans sa rotation, par suite des frottements; pour empêcher le calorimètre de tourner dans le même sens que les palettes, on enroulait autour de lui, en sens inverse ~~l~~ deux fils auxquels étaient suspendus 2 poids égaux, formant ainsi un couple qui équilibrait l'action des frottements. Pour diminuer le frottement du calorimètre sur l'axe des palettes, et éviter les à-coups qui en résultaient, on le soutenait par un flotteur portant 3 pointes de bois, qui ne l'empêchait pas de tourner. On réglait la vitesse de rotation de l'axe des palettes de telle sorte que le calorimètre restât immobile sous l'action des deux poids.

Pour interpréter cette expérience, imaginons que l'ensemble de l'appareil subisse une rotation égale et opposée à celle de l'axe. L'axe sera alors immobile, et c'est le calorimètre qui tournera sous l'action des deux poids, d'autant de tours que l'axe, mais en sens inverse. Le ~~travail~~ déplacement relatif étant le même le travail sera le même: soit P la valeur de chaque poids, le travail sera: $2P \times 2\pi R$ pour un tour, et:
$T = 2P \times 2n\pi R$ pour n tours.
Le travail est égal, suivant un théorème connu, au produit du moment du couple par l'angle de rotation:

$$2PR \times 2\pi n.$$

La quantité de chaleur sera aussi la même dans l'expérience fictive que dans l'expérience réelle, la vitesse relative des palettes et du cylindre étant la même. On voit qu'il n'y a pas de corrections à faire, si ce n'est celle qui résulte de la comparaison du thermomètre à mercure au thermomètre normal. Joule a ainsi obtenu le nombre 426,4.

Rowland a fait les mêmes expériences, en faisant ~~mou~~ tourner l'axe au moyen d'un moteur à pétrole: le travail produit étant beaucoup plus grand, l'élévation de température était beaucoup plus rapide (0°,6 par minute). Mais, si les mesures étaient plus exactes (la différence de température étant plus ~~notable~~ sensible) l'influence de la déperdition était plus notable,

et plus difficile à évaluer et à corriger, de sorte que les résultats n'étaient pas plus précis que ceux de Joule.

VI. Enfin M. Miculescu (en 1892) a employé, dans des expériences du même genre, un moteur électrique calé sur l'axe des palettes, placé horizontalement. C'est l'induit qui est mobile : soit C son moment de rotation ; il suffit de le multiplier par l'angle de rotation (nombre de tours multiplié par 2π) pour calculer le travail produit.

D'autre part, l'inducteur, qui doit rester immobile, est porté par une planche qui peut osciller autour de l'axe de rotation : cette planche est en effet suspendue sur 2 couteaux, et liée à un fléau de balance sur lequel glisse (comme dans une romaine) un plateau qu'on peut charger de poids : soit M leur masse, l la longueur (variable) du bras de levier. On s'arrange pour qu'ils fassent équilibre au couple auquel est soumis l'inducteur (en vertu du principe de l'action et de la réaction.) Leur moment est donc égal et contraire à celui du couple de l'inducteur, donc égal à celui du couple de l'induit :

$$C = lMg \qquad \text{d'où :} \quad T = 2n\pi . lMg.$$

Pour mesurer la chaleur, on fait circuler autour du calorimètre un courant d'eau qui le maintient à température constante ; une aiguille thermoélectrique plongée dans le calorimètre permet de s'assurer de cette constance. On mesure la

température de l'eau ambiante à l'entrée et à la sortie ; comme la différence des températures est très faible, on emploie deux aiguilles thermoélectriques pour avoir une mesure précise. Connaissant la masse d'eau qui a passé pendant l'expérience on calcule la quantité de chaleur qu'elle a enlevée au calorimètre.

Cette méthode a l'avantage de n'exiger aucune correction dans l'évaluation du travail et dans celle de la chaleur. Elle n'a qu'un défaut : c'est que la longueur variable l du fléau est mal déterminée ; il suffirait de rendre le plateau fixe et de le suspendre à un couteau porté par le fléau pour permettre de mesurer l avec précision.

Le nombre obtenu par M. Miculescu est 426,8. Griffiths a obtenu 427. La moyenne des résultats les plus précis est 427, qu'on peut considérer comme la valeur exacte, à un 500e près. En unités C G S, l'équivalent mécanique de la chaleur est le nombre : $4,189 \times 10^7$.

Nous avons défini précédemment l'énergie (p. 54) dans le cas d'une transformation simple. Nous allons généraliser cette notion en définissant l'énergie dans le cas d'une transformation complexe. On devra évidemment conserver dans cette extension la propriété capitale de l'énergie, qui consiste en ce que

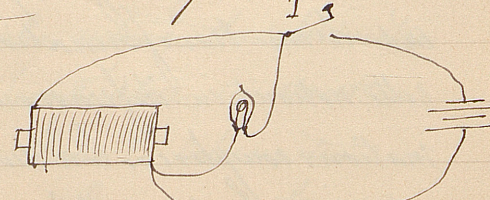
sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Quand on passe d'un état à un autre par une transformation quelconque, la variation d'énergie devra être la même.

Dans le cas où il existe une transformation simple équivalant à la transformation complexe (c.à.d. ayant même état initial et même état final, la variation d'énergie pour la transformation complexe sera égale, par définition, à celle qui se produit dans la transformation simple, c.à.d.:

$$\Delta U = JQ - W$$

Or, le plus souvent, on peut trouver une transformation simple équivalente à la transformation complexe ~~donnée~~ considérée. Par exemple, si l'on fait passer un courant dans une machine Gramme, l'anneau tourne et s'échauffe. Mais on peut passer du même état initial au même état final, sans faire passer le courant, en faisant tourner mécaniquement l'anneau, et en l'échauffant (transformation simple) Dans tous ces cas, l'énergie se trouve définie.

Mais on ne peut pas toujours trouver une transformation simple équivalente à une transformation complexe donnée. Par exemple, soit un électro-aimant placé dans le circuit d'une pile, avec l'interrupteur I, et une lampe à incandescence placée en dérivation.



Quand le courant passe, la lampe rougit à peine; quand on l'interrompt, elle se met à briller un instant, en vertu du phénomène de l'extra-courant ou de self-induction.

Prenons comme état initial celui où le courant ne passe pas, et comme état final celui où l'on va rompre le circuit. Entre les deux, l'électro-aimant a acquis, par le passage du courant, une force électromotrice qu'on ne pourrait lui communiquer par une transformation simple. Mais si l'on interrompt le courant, la force électromotrice s'épuise en un instant, la chaleur produite dans la lampe se dissipe, et tout le système (lampe & électro-aimant) revient à l'état initial par une transformation simple, qui consiste en dégagement de chaleur.

Dans ce cas, on définit la variation d'énergie correspondant à la transformation complexe comme égale et de signe contraire à celle qui correspond à la transformation simple. On a dans l'expérience précédente : $\Delta U = JQ + Ii^2$

I, étant le coefficient de self-induction de l'électro-aimant, i l'intensité du courant primaire, Ii^2 s'appelle énergie de self-induction.

En général, toutes les énergies tendent à se transformer en chaleur; on peut donc les mesurer au moyen des transformations simple, directe ou inverse, équivalente à la transformation

considérée. Dans les autres cas, on les ~~mesure~~ évalue au moyen du principe de la conservation de l'énergie, en mesurant les énergies qui leur sont équivalentes et qu'on sait mesurer.

Seulement, il faut bien prendre que dans une transformation complexe on n'a pas, en général, la relation :

$$\Delta U = JQ - W$$

qui n'est vraie que pour une transformation simple ; car l'énergie peut comprendre d'autres termes que le travail et la ~~totale~~ chaleur.

8e leçon

Nous allons définir l'énergie échangée entre plusieurs systèmes. Soit ΔU la variation de l'énergie d'un système, W le travail mis en jeu par le même système ; l'énergie échangée par ce système avec les autres est la quantité :

$$\Delta U + W = A$$

Ce sera de l'énergie reçue si cette quantité est positive, de l'énergie cédée ou perdue si elle est négative.

Exemples. 1° Transformation simple. On a :

$$\Delta U = JQ - W$$

d'où :

$$\Delta U + W = JQ = A$$

Dans ce cas, l'énergie échangée est l'énergie calorifique (Le signe est le même que pour la chaleur gagnée ou perdue).

2° Plante verte : la chlorophylle décompose l'acide

carbonique et fixe le carbone sous forme d'hydrates. L'énergie de la plante augmente, car si l'on brûle la plante, on reconstitue l'acide carbonique avec un dégagement de chaleur. Or ce phénomène est dû aux radiations solaires (ou artificielles.) Donc l'énergie acquise est de l'énergie radiante. Si les mêmes rayons étaient tombés sur un corps noir qui les eût absorbés, ce corps se serait échauffé; l'énergie radiante se serait transformée en énergie calorifique.

3° Machine de Gramme. Si l'on fait passer un courant, l'anneau se meut, produit du travail et s'échauffe; donc son énergie a augmenté. Cette énergie est donc apportée par le courant. Elle a pour mesure Q E, produit de la quantité d'électricité transportée par la force électromotrice.

4° Pile chimique. La pile perd de l'énergie chimique par les décompositions internes et cette perte n'est pas compensée par la faible élévation de température du liquide. C'est qu'en effet elle fournit de l'énergie, celle du courant.

L'énergie calorifique, l'énergie radiante et l'énergie du courant électrique sont les principales formes échangeables de l'énergie.

Nous allons compléter le principe de l'équivalence pour

le généraliser et obtenir le principe de l'énergie.

Considérons un système composé de systèmes partiels $a_1\ a_2 \ldots a_n$. On suppose que ces systèmes ne subissent aucun déplacement les uns par rapport aux autres, de sorte que le travail des forces intérieures du système total est nul.

Amenons le système total de l'état 1 à l'état 2 par une transformation quelconque B; et supposons qu'on puisse faire passer séparément chaque système partiel de l'état 1 à l'état 2 par une transformation simple; l'ensemble de ces transformations simples constitue pour le système total la transformation B'.

Cela posé, on va démontrer que dans la transformation B on a:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \ldots + \Delta U_n .$$

En effet, soient $Q_1\ Q_2 \ldots Q_n$ les quantités de chaleur mises en jeu par les systèmes partiels dans la transformation B', et Q' la quantité de chaleur du système total; on a:

$$Q' = Q_1 + Q_2 + \ldots + Q_n .$$

D'autre part, soient $W_1\ W_2 \ldots W_n$ les travaux des systèmes partiels dans la transformation B'; comme les travaux des forces intérieures sont nuls, le travail mis en jeu dans le système total est égal à leur somme:

$$W' = W_1 + W_2 + \ldots + W_n .$$

De ces 2 égalités on conclut la suivante :

$$\sout{\Delta U'} = JQ' - W' = (JQ_1 - W_1) + (JQ_2 - W_2) + \dots + (JQ_n - W_n)$$

ou : $$\Delta U' = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_n.$$

Or la transformation B' amène le système total au même état final que la transformation B, puisque les systèmes partiels ne se déplacent pas les uns par rapport aux autres ; la variation de l'énergie est donc la même dans les deux, et l'on a :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_n.$$

Soit W le travail produit par le système total dans la transformation B ; l'énergie échangée sera :

$$A = \Delta U + W$$

d'où : $$\Delta U = A - W$$

Ainsi la variation de l'énergie du système est égale à l'excès de l'énergie échangée (reçue) sur le travail effectué.

Supposons maintenant ~~qu'~~ qu'on ne puisse plus amener les systèmes partiels de l'état 1 à l'état 2 par des transformations simples ; ~~ce~~ le ~~principe~~ théorème précédent n'est plus démontré. Si on continue à l'affirmer même dans ce cas, mais alors à titre d'hypothèse, on obtient un principe plus général que le principe de l'équivalence, et qui n'a jamais été démenti par l'expérience. C'est le principe de l'énergie, qu'on peut formuler comme suit :

Quand un système revient après une série de transforma-

tions à l'état initial, la variation de son énergie est nulle.

Quand les différentes parties d'un système n'éprouvent aucun déplacement relatif pendant une transformation la somme des variations d'énergie de ces parties est égale à l'énergie échangée par le système diminuée du travail mis en jeu par le système.

Dans le cas particulier où le système n'est soumis à aucune action extérieure, et n'échange avec le dehors ni travail ni énergie, le principe se traduit par la formule

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \dots + \Delta U_n = 0$$

C'est le principe de la conservation de l'énergie.

On remarquera que ce principe suppose cette condition que les différentes parties du système ne subissent aucun déplacement relatif. Cette restriction en fait l'intérêt et l'utilité, et le distingue de l'énoncé ordinaire, qui n'est qu'une conséquence stérile du principe de l'équivalence : car puisque $\Delta U = JQ - W$, il est bien évident que si le système ne subit aucune action extérieure $Q = 0$, $W = 0$, donc $\Delta U = 0$.

Au contraire le principe de la conservation de l'énergie tel que nous le formulons est un corollaire du principe de l'énergie, et comme lui, s'applique à une transformation quelconque (même complexe, et irréductible à des transfor-

mations simples.) Il permet d'évaluer la variation d'énergie du système total en faisant la somme des variations d'énergie des systèmes partiels ; et, moyennant un choix convenable des zéros d'énergie, de considérer l'énergie totale elle même comme la somme des énergies partielles :

$$U = U_1 + U_2 + \ldots + U_n.$$

Dans le cas de 2 systèmes partiels, qui n'éprouvent pas de déplacement relatif, et qui n'échangent avec le dehors que du travail, on trouve : $-\Delta U = W$ (car $A = 0$)

ou : $-\Delta U_1 - \Delta U_2 = W_1 + W_2$

donc : $\Delta U_1 + W_1 = -(\Delta U_2 + W_2)$

c. à d. : $A_1 = -A_2$

Ainsi ce que l'un des systèmes gagne en énergie, l'autre le perd. C'est ce que MM. Fabre et Silbermann ont vérifié directement.

Pour justifier cette restriction du principe de l'énergie, à savoir que les systèmes partiels ne doivent pas se déplacer les uns par rapport aux autres, il suffit de prendre pour exemple l'ensemble de 2 sphères homogènes (A, B) qui s'attirent suivant la loi de Newton. Les forces intérieures du système, f_A, f_B, sont égales et directement opposées. Pour le maintenir en équilibre, il faut appliquer aux 2 sphères des forces F_A, F_B égales et opposées aux précédentes —

Continuons

Si, A restant immobile, B se déplace infiniment peu dans le sens de F_B, le système gagne une quantité d'énergie égale au travail de la force extérieure F_B: $\Delta U = W$.
Mais la sphère B, prise à part, n'a pas gagné d'énergie, puisqu'elle est soumise à 2 forces égales antagonistes; la sphère A non plus. Aussi l'on a séparément:

$$\Delta U_1 = 0 \qquad \Delta U_2 = 0,$$

et cependant: $$\Delta U > 0,$$
parce que les parties du système se sont déplacées. On ne peut donc pas écrire dans ce cas:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2.$$

C'est là une erreur très répandue touchant la notion d'énergie potentielle. On croit par exemple qu'un poids qu'on élève acquiert de l'énergie potentielle: cela est faux. Ce qui a gagné de l'énergie potentielle, comme le prouve l'exemple précédent, identique au fond à celui-ci, c'est l'ensemble du poids B et de la terre A, qui se sont déplacés l'un par rapport à l'autre.

<u>Définition</u>. U étant l'énergie totale d'un ~~corps~~ système, V son énergie cinétique, on appelle <u>énergie interne</u> du système la différence: $$I = U - V.$$

L'énergie cinétique d'un système est facile à apprécier et à mesurer: elle est l'objet propre de la Mécanique. En Physique

au contraire, on considère exclusivement l'énergie interne du système ; par exemple, on étudie les variations de son énergie quand il reste au repos (par rapport à la terre), c.à.d. quand son énergie cinétique ne varie pas.
Comme ΔU et ΔV ne dépendent dans chaque transformation que de l'état initial et de l'état final, il en est de même de leur différence ΔI.

Dans l'hypothèse où l'énergie calorifique serait réductible aux deux formes de l'énergie mécanique, par exemple à l'énergie vibratoire (v. p. 59) de l'éther (par laquelle on explique la lumière et les autres radiations), on peut appliquer le théorème de Leibnitz sur les forces vives, et retrouver analytiquement le principe de l'équivalence. C'est là le fondement de la Théorie mécanique de la chaleur qui ne diffère de la Thermodynamique que par cette hypothèse, c.à.d. qui réduit l'équivalence des énergies mécanique et calorifique à une identité de nature.

La théorie mécanique de la chaleur a précédé historiquement la thermodynamique ; comme toujours l'hypothèse a précédé l'étude expérimentale des faits.

Historique.

Au XVIIIe siècle, on ~~professa~~ considéra pendant longtemps le calorique comme un fluide matériel, par suite indestructible ; de sorte

que pour expliquer la perte de chaleur dans la fusion, l'évaporation, etc. on était obligé d'admettre des chaleurs latentes, qui disparaissaient et reparaissaient. Le nom est resté.

Lavoisier émit le premier, vers 1780, l'idée que la chaleur était un mouvement. il expliquait ainsi la production de la chaleur par les frottements et les chocs.

L'Anglais Rumford, ministre de la guerre en Bavière, vers 1790, fut frappé de la chaleur qui se produit dans le forage des canons, et eut l'idée d'un rapport constant entre le travail consommé et la chaleur dégagée; mais il ne tira aucun résultat de ses mesures. D'après les données qu'il recueillit, on trouverait 570 pour valeur de $\mathfrak{J}$. Ce nombre est beaucoup trop fort, parce que Rumford n'a tenu compte, ni de la perte de chaleur, ni des frottements qui diminuent le travail efficace (Q trop petit, W trop grand.)

Dans la théorie du calorique, on expliquait la production de chaleur par le frottement et l'usure en admettant que les parcelles détachées avaient une chaleur spécifique inférieure à celle des corps massifs. Rumford réfuta cette explication en montrant que la limaille avait la même chaleur spécifique que le métal.

Davy réfuta encore mieux cette hypothèse en frottant 2 morceaux de glace dans le vide (1791), ce qui faisait
(à 0°

fondre la glace : or la chaleur spécifique de la glace est environ la moitié ~~le double~~ de celle de l'eau.

En 1800, Montgolfier concevait la chaleur comme un mouvement moléculaire. Vers 1830, Séguin étudiait la machine à vapeur au point de vue de l'équivalence de la chaleur et du travail. A la même époque, Sadi Carnot a formulé le principe de l'équivalence, mais dans un ouvrage qui n'a été publié et connu qu'en 1870.

C'est à un médecin de Heilbronn, Jules Robert Mayer, qu'il revient l'honneur d'avoir le premier, en 1843, énoncé le principe de l'équivalence, et déterminé grossièrement l'équivalent mécanique de la chaleur. Le danois Colding découvrit en même temps ce principe, en étudiant le frottement. En 1844, Joule le découvrait également sans connaître les travaux de Mayer et de Colding.

En 1847, Helmholtz publia son livre très original sur la <u>Conservation de la force</u>, où sous le nom de force il introduisait la notion d'énergie. Ce nom lui fut donné par Rankine en 1853.

9e leçon.
Des transformations.

Nous allons étudier quelques types généraux de transformations, en les représentant par la méthode graphique imaginée par l'ingénieur Clapeyron (vers 1836). Cette méthode n'est applicable qu'aux systèmes dont l'état est fonction de 2 paramètres seulement : soient x, y. L'état sera représenté à chaque instant par le point (x, y) du plan. Si l'état varie d'une manière continue le point (x, y) décrit une courbe qui représente la transformation.

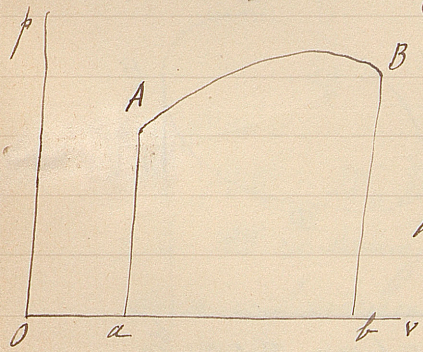
Si la transformation ramène le ~~corps~~ système à l'état initial, le point décrit une courbe fermée ; on dit alors, par extension, que le système a décrit un cycle fermé.

Pour que cette représentation soit possible, il faut que la température et la pression à chaque instant soient les mêmes dans tout le système, de façon que son état soit déterminé par ces 2 variables. Lors même qu'on prendrait d'autres variables, par ex. la pression et le volume, cette condition serait encore nécessaire car si la température n'était pas uniforme, le volume et la pression ne suffiraient pas à déterminer l'état du système. En un mot le système doit être homogène en

tout instant de la transformation.

Toutefois, la représentation s'applique encore au mélange d'un liquide et de sa vapeur; car alors la pression est déterminée en fonction de la température, et l'état du système ne dépend que de deux des trois variables t (temp) v (vol.) et x (rapport de la masse de vapeur à la masse du liquide ou à la masse totale) (v. p. 19.)

Le couple de variables le plus souvent employé pour les gaz est (p, v); on porte les v en abscisses, les p en ordonnées. Dans ce cas, la méthode graphique fournit une représentation très simple du travail ~~des forces extérieures~~ effectué par le gaz.



Supposons que la seule force exercée par le gaz soit sa pression p. Les forces extérieures ~~antagonistes~~ sont les forces antagonistes qui font équilibre à cette pression. Si le volume du gaz varie de v_1 à v_2, le travail des forces extérieures est, comme on sait (p. 3):

$$T = -\int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

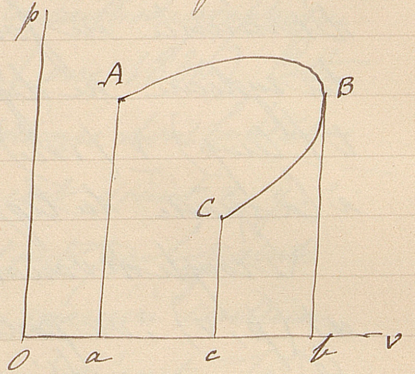
Le travail effectué par le système est égal et contraire:

$$W = -T = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

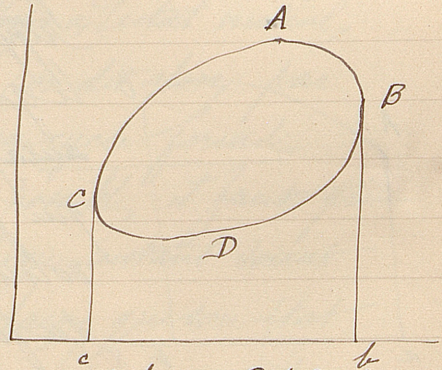
Si le volume croît constamment de v_1 à v_2, W est positif; s'il est décroît constamment, W est négatif. Soit l'arc AB qui représente la transformation: l'intégrale qui exprime W

est la mesure de l'aire ABba comprise entre l'arc AB, les ordonnées de ses extrémités et l'axe des v. On voit qu'elle doit être prise positivement quand $v_2 > v_1$, négativement quand $v_2 < v_1$.

Supposons maintenant que le volume aille en croissant de A en B, et en décroissant de B en C. Le travail effectué pendant cette transformation sera : 1° l'aire ABba, prise positivᵗ ; 2° l'aire BCcb prise négativement ; c.à.d. la différence des aires ABba et BCcb.



Dans le cas d'un cycle fermé ABDC, si le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre, le travail est égal à : CABbc − BDCcb, c.à.d. à l'aire de la courbe ABDC prise positivement. S'il est décrit dans le sens inverse, il sera égal à : CDBbc − BACcb, c.à.d. à l'aire ABDC prise négativement.



En vertu du principe de l'équivalence, quand un système parcourt un cycle fermé, on a la relation :

$$JQ = W$$

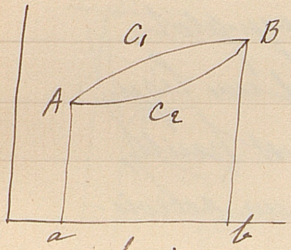
Or W est l'aire du cycle ; donc, quand on connaît le cycle,

on connaît à la fois le travail et la quantité de chaleur mis en jeu dans ce cycle.

Nous pouvons maintenant démontrer un théorème invoqué précédemment pour établir la formule (p. 22):

$$dq = cdt + ldv$$

Cette formule a été obtenue en supposant que les variations dt et dv s'effectuent séparément et successivement. Il faut prouver qu'elle est encore vraie quand les deux variations sont simultanées.



Pour cela, considérons 2 transformations équivalentes finies, AC_1B, AC_2B. La variation d'énergie étant la même, ΔU, on a:

$$\Delta U = JQ_1 - W_1 = JQ_2 - W_2$$

d'où: $$J(Q_1 - Q_2) = W_1 - W_2$$

Or $(W_1 - W_2)$ est l'aire de la courbe fermée AC_1BC_2A. Si la transformation est infiniment petite, l'arc AB sera infiniment petit; W_1 et W_2 seront des infiniment petits du 1er ordre, et $W_1 - W_2$, aire d'une courbe fermée de dimensions infiniment petites, sera un infiniment petit du 2e ordre. On aura donc alors: $W_1 = W_2$

et par suite: $Q_1 = Q_2$,

c.à.d. que la quantité de chaleur inf. petite dq mise en jeu ne dépend pas du chemin suivi de A en B.

Cherchons la représentation graphique des transformations les plus fréquemment employées.

Une transformation à pression constante est représentée par une parallèle à Ov.

Une transformation à volume constant est représentée par une parallèle à Op.

Pour un gaz qui obéit à la loi de Mariotte, une transformation isothermique sera représentée par la courbe:

$$pv = C^{te},$$

qui est une hyperbole équilatère ayant pour asymptotes les 2 axes. A chaque température correspond une ligne isothermique différente. Plus la température est haute, plus la courbe est éloignée de l'origine, car un accroissement de température se traduit par un accroissement de volume (à pression constante) ou de pression (à volume constant.) lors même que le gaz n'obéirait pas à la loi de Gay-Lussac: $pv = K(1+\alpha t)$.

Pour les gaz qui n'obéissent pas à la loi de Mariotte, les lignes isothermiques ont une forme qui diffère plus ou moins de l'hyperbole.

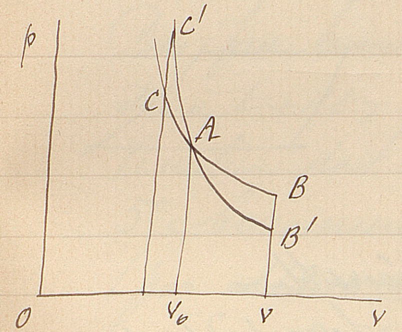
Pour le mélange d'un liquide et de sa vapeur, la ligne isothermique est une parallèle à Ov, car la pression est constante avec la température.

Une transformation adiabatique se traduit par une relation entre p et v qui définit une certaine courbe.

Dans le cas d'un gaz qui obéit à la loi de Mariotte et pour lequel $\frac{C}{c} = \gamma$ est constant quand la température varie, cette relation est l'équation de Laplace (p. 39) :

$$pv^\gamma = C^{te}.$$

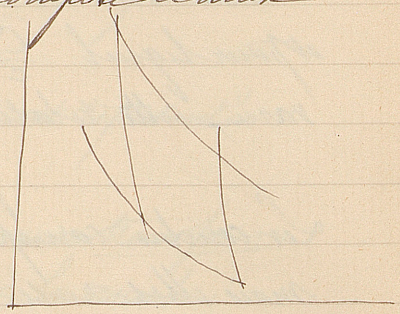
Les courbes correspondantes ont pour asymptotes les 2 axes ; mais elles ne se confondent pas avec les isothermiques, car elles les coupent. En effet, soit un point quelconque

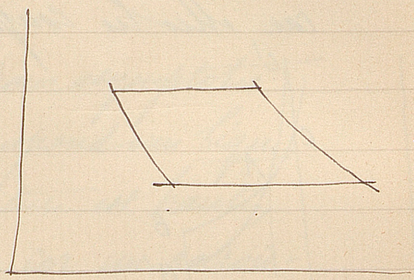


A représentant l'état d'un gaz non parfait. Faisons-lui subir le même accroissement de volume (de v_0 à v) par une transformation isothermique AB et par une transformation adiabatique AB' ; B' sera au-dessous de B : car dans une transformation adiabatique, la détente abaisse la température ; donc, à volume égal, la pression sera moindre. Inversement, quand le volume diminue, la ligne adiabatique AC' passe au dessus de l'isothermique AC : car la température s'élève par la compression, donc la pression est plus forte à volume égal. Ainsi les adiabatiques se rapprochent plus vite que les isothermiques de l'axe des v ~~quand v croît~~ et les coupent toujours de haut en bas.

dans le sens des v croissants,

Nous allons définir un cycle particulier, dit cycle de Carnot, parce que Carnot l'a spécialement étudié (sans en donner de représentation graphique.) Ce cycle se compose de deux isothermiques et de deux adiabatiques qui les coupent. Si le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre, le travail effectué par le gaz est positif; s'il est décrit en sens inverse, le travail est négatif, c à d, consommé par le gaz. Dans le cas d'un liquide en présence de sa vapeur (cas de la machine à vapeur) les isothermiques sont des parallèles à l'axe Ov.





Définition d'une transformation réversible.

On dit qu'une transformation est réversible lorsqu'on peut faire repasser le système en sens inverse par les mêmes états, en ne faisant subir qu'une modification infiniment petite au milieu extérieur.

Exemples. 1° Mélange d'eau et de glace à 0°, sous la pression atmosphérique. L'eau se change en glace ou la glace en eau suivant qu'on abaisse ou élève infiniment peu la température extérieure, ou suivant qu'on abaisse ou élève infiniment peu la pression extérieure.

2° Mélange d'un liquide et de sa vapeur, sous la pression maxima de vaporisation qui correspond à la température du milieu. Le liquide se vaporise si la pression diminue ou si la température augmente infiniment peu.
3° Phénomène de dissociation dégageant un gaz, quand la pression extérieure est égale à la pression de dissociation qui correspond à la température du milieu.
4° Echauffement lent et progressif d'un corps, en faisant varier la température du milieu par degrés infiniment petits. Pour faire monter le corps de t à $t+dt$, le milieu doit être à $t+dt$; pour faire redescendre le corps de $t+dt$ à t, le milieu doit être à t, température infiniment voisine.
5° Accroissement progressif de pression à volume constant (par addition successive de poids infiniment petits); etc. etc.

Exemples parallèles de transformations irréversibles:
1° Masse d'eau en surfusion à 0° sous la pression atmosphérique: si l'on introduit un morceau de glace, l'eau se congèle. On ne peut pas la faire fondre en modifiant infiniment peu la température et la pression.
2° De même pour une masse d'eau liquide à 110° sous la pression atmosphérique: si l'on y introduit une bulle gazeuse, l'eau entre en ébullition et s'évapore rapidement. On ne peut pas la liquéfier dans des conditions infiniment voisines. ~~Etc~~

3° Dissociation du carbure de calcium, par ex. à une pression inférieure à la pression de dissociation pour la température donnée. La dissociation peut avoir lieu, mais non la transformation inverse.

En général, une transformation réversible est nécessairement très lente. Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'il n'y ait pas de différence finie de température et de pression entre les diverses parties du système, ni par suite entre le système et le milieu (car les parties extérieures se trouvant en contact avec le milieu subissent davantage son action, ce qui rompt l'homogénéité.) En effet, on ne peut pas reproduire la même distribution intérieure de pression ou de température dans la transformation inverse, en modifiant infiniment peu le milieu.

Comme ces conditions sont pratiquement irréalisables[1], il n'existe pas à proprement parler de transformation réversible: c'est un cas limite, purement idéal, dont ~~on~~ peuvent s'approcher de plus en plus les transformations réelles. On peut néanmoins raisonner sur ce cas idéal comme on raisonne en géométrie sur des limites, sur des figures abstraites, parfaites et simplifiées.

Supposons que dans une ~~transformation~~ phase infiniment petite

(1) En effet, pour échauffer un corps, par ex., il faut que le milieu soit plus chaud que ce corps.

d'une transformation irréversible, le travail mis en jeu soit dW. Je dis que, dans la même phase de la transformation inverse, le travail mis en jeu sera $-dW$.

En effet, les forces qui agissent sont les mêmes, les déplacements sont aussi les mêmes, mais en sens inverse; donc le travail est le même, changé de signe.

Il en est de même pour l'énergie échangée dans cette phase:

$$dA = dU - dW$$

En effet, dW est égal et de signe contraire, dU aussi (en vertu du principe de l'état initial et de l'état final); donc dA n'a fait que changer de signe.

Cela est vrai, non seulement de l'énergie totale échangée, mais de chaque espèce d'énergie échangeable: car autrement la transformation ne serait pas l'inverse de la précédente.

Une transformation ne peut pas être réversible quand il y a des chocs et des frottements, car ceux-ci produisent de la chaleur. On peut sans doute enlever cette chaleur à mesure qu'elle se produit, pour maintenir la température constante; mais dans la transformation inverse, les mêmes chocs et frottements produiront encore de la chaleur, qu'il faudra enlever et non communiquer au système; de sorte que cette quantité de chaleur ne peut changer de signe.

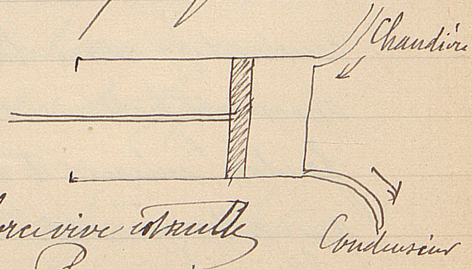
Il en est de même de la chaleur produite par un courant.
(de Joule)

10e leçon

On appelle <u>machine réversible</u> un système qui ne subit que des transformations réversibles.

<u>Exemple</u> : Soit une machine à vapeur où ne se produisent ni chocs ni frottements. Elle contient toujours la même masse d'eau, qui passe du cylindre dans un condenseur clos, et est ramenée par une pompe dans la chaudière. On exclut du système l'eau qui refroidit le condenseur : pour cela on suppose qu'elle circule autour, au lieu d'y être injectée. On exclut également du système presque toute la masse d'eau de la chaudière, qui ne sert que de réservoir de chaleur (source chaude), et l'on ne ~~considère~~ retient que la faible portion qui se vaporise à chaque coup de piston ; il en revient une quantité égale du condenseur ; on la considère comme étant la même.

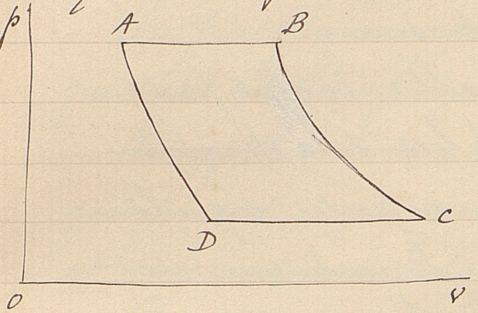
Pour simplifier l'exposé, supposons que la machine est à simple effet. Dans une période complète (allée et venue du piston) le travail total de la pression atmosphérique sur la face libre du piston est nul.



Comme le système mécanique repasse par la même position avec la même vitesse, la variation de sa force vive est nulle ainsi que le travail des forces intérieures. Par conséquent,

le travail moteur est égal au travail résistant. Celui-ci est celui des résistances que la machine a à vaincre (courroie de transmission.) Le travail moteur est le travail de l'eau (vaporisée ou liquide) sur les 2 pistons : celui du cylindre et celui de la pompe alimentaire.

Quand le piston avance en quittant le fond du cylindre, la vapeur de la chaudière vient remplir le cylindre, et une quantité égale d'eau se vaporise dans la chaudière : c'est



une transformation isothermique et à pression constante (AB.) A un certain moment de la course du piston, la communication avec la chaudière se ferme : la vapeur introduite se détend adiabatiquement suivant BC. On suppose qu'au bout de la course du piston la vapeur du cylindre soit à la température et à la pression du condenseur. A ce moment, le cylindre est mis en communication avec le condenseur : le piston en reculant (sous l'action du volant) refoule la vapeur dans le condenseur, et comme elle est à la tension maxima, elle se condense sous pression constante (CD) et à température constante. Enfin la pompe alimentaire puise dans le condenseur un mélange de vapeur et d'eau et le refoule dans la chaudière : ce mélange passant

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

brusquement de la pression du condenseur à celle de la chaudière, subit une compression adiabatique qui achève de condenser la vapeur et en même temps échauffe l'eau (DA.) On suppose que D est sur la même adiabatique que A, de manière que le cycle se ferme. En résumé, l'eau a parcouru un cycle de Carnot dans le sens positif; donc elle a effectué un travail positif. Elle a emprunté une certaine quantité de chaleur à la chaudière et en a cédé une autre (moindre) au condenseur.

Toutes ces transformations sont réversibles. En effet, partons de A: la pompe alimentaire aspire de l'eau de la chaudière: la pression diminuant, l'eau se vaporise en partie, ce qui la refroidit et l'amène à la température du condenseur: c'est une dilatation adiabatique (AD.) Puis le piston en avançant aspire dans le cylindre la vapeur saturée du condenseur, ce qui produit l'évaporation d'une égale quantité d'eau à pression constante (DC.) Ensuite le piston, en reculant, comprime adiabatiquement la vapeur enfermée dans le cylindre et l'échauffe jusqu'à la température de la chaudière (CB.) Enfin la communication s'ouvre avec la chaudière, et le piston achève sa course en refoulant la vapeur dans la chaudière, et comme elle est à la pression maxima elle s'y liquéfie, et revient ainsi à son état initial (BA)

Pour faire décrire à l'eau le même cycle en sens inverse, il a fallu dépenser un travail égal au travail produit dans le cycle direct. On voit que, dans cette transformation inverse, l'eau a pris de la chaleur au condenseur et en a cédé à la chaudière, c à d. a transporté de la chaleur de la source froide dans la source chaude. D'ailleurs, les quantités de chaleur échangées avec les deux sources sont les mêmes, au signe près, que dans la transformation directe.

On peut concevoir d'autres machines réversibles, où le corps qui subit les transformations est l'air ou un gaz permanent.

On appelle moteur ou machine thermique une machine qui ne met en jeu que de l'énergie calorifique. La chaleur est empruntée à certaines sources et cédée à d'autres sources.

Quand une machine thermique revient à l'état initial, on appelle rendement de cette machine le rapport du travail produit à la quantité de chaleur prise aux sources. Cette notion a une origine industrielle et économique : en effet, la quantité de chaleur fournie par les sources correspondant à une ~~dépense~~ consommation de combustible, le rendement est d'autant plus grand que le travail produit est plus grand pour une même dépense de combustible.

Dans une machine thermique à 2 sources seulement, le travail ~~est~~ correspondant à la quantité de chaleur fournie, à

beau est : $$W = J(Q - Q')$$
Q étant la quantité de chaleur empruntée à la source chaude et Q' la quantité de chaleur cédée à la source froide. Le rendement est donc :

$$R = \frac{W}{Q} = J\,\frac{Q-Q'}{Q} = J\left(1 - \frac{Q'}{Q}\right)$$

Cette expression fait dépendre la valeur de R du choix des unités, qui détermine la valeur de J. C'est pourquoi on appelle souvent <u>rendement</u> le rapport homogène :

$$\frac{Q - Q'}{Q}$$

qui est un nombre indépendant de l'unité de chaleur.

Considérons deux machines fonctionnant dans les mêmes conditions (c.à.d. ayant leurs sources à la même température, et la même détente) ; seulement le cylindre de l'une est double de celui de l'autre. Q sera doublé, mais Q' aussi : donc le rendement sera le même. Ainsi, pour un même rendement, les quantités de chaleur mises en jeu peuvent varier à l'infini, suivant les dimensions du cylindre.

On peut aussi faire varier la durée d'une période, en opposant au piston des résistances plus ou moins grandes ; le travail sera toujours le même pour chaque période (coup de piston) pourvu que la machine fonctionne dans les mêmes conditions.

Nous pouvons maintenant énoncer le second principe de la thermodynamique, qui indique dans quelles conditions est

possible une production de travail ou un transport de chaleur, et plus généralement, dans quel sens une transformation irréversible est possible.

Sadi Carnot a formulé le premier ce principe en 1824, pour les transformations réversibles seulement; mais dans sa pensée il s'appliquait aussi aux transformations irréversibles.

Clausius (1854) a ~~complété~~ modifié l'énoncé du principe en l'appliquant aux transformations irréversibles; il lui a ainsi donné une portée générale. Il a été ainsi amené à concevoir une grandeur, l'entropie, qui joue dans ce principe le même rôle que l'énergie dans le principe de l'équivalence. C'est pourquoi nous appellerons le principe de Carnot-Clausius : principe de l'entropie. Nous pouvons l'énoncer ~~tout~~ de suite dans sa généralité :

« Un moteur thermique qui revient à l'état initial ne peut fournir du travail que s'il est en relation avec deux sources au moins, et que si une certaine quantité de chaleur a été cédée à l'une des sources, qui n'est pas la plus chaude. »

Par exemple, ~~dans~~ pour une machine à vapeur où il n'y a que deux sources : la chaudière, ~~la~~ source chaude, et le condenseur, source froide, nous avons vu qu'elle ne peut produire du travail qu'en prenant de la chaleur à la source chaude et en cédant à la

source froide. De même, en étudiant tous les moteurs thermiques (machines à air, à gaz permanent, etc.) on remarque qu'elles ne fournissent du travail qu'en cédant de la chaleur à une source. C'est cette observation qui généralise le principe. On en a tiré de nombreuses et importantes conséquences qui ont été toujours vérifiées par l'expérience.

Clausius a énoncé le même principe sous une autre forme:
« La chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid sur un corps chaud. »
Seulement, les mots « d'elle-même » ont besoin d'être précisés. Dans une transformation naturelle, la chaleur passe toujours des corps chauds sur les corps froids. Mais on peut, au moyen d'une machine, faire passer la chaleur d'une source froide dans une source chaude (ex: machine à vapeur marchant ~~en sens in~~ à rebours). Seulement il faut fournir du travail à cette machine. Ce travail pourrait être fourni par une autre machine à vapeur ~~toute~~ semblable ~~marchan~~ fonctionnant dans le sens normal; mais alors il y a dans cette dernière une chute de chaleur (passage d'un corps chaud à un corps froid.) Le principe de Clausius doit donc s'énoncer explicitement comme suit:
« Une machine thermique qui revient à l'état initial ne peut faire passer de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud sans qu'il y ait consommation de travail ou chute

de chaleur. »

Nous allons démontrer que cet énoncé équivaut rigoureusement au premier, et que la vérité de l'un entraîne celle de l'autre.

En effet, supposons le principe de Clausius faux, c.à.d. qu'on puisse faire passer de la chaleur du corps A à la température t au corps A' à la température t' > t, au moyen d'une ~~pa~~ 1e machine : soit Q la quantité de chaleur empruntée à A ~~transportée~~ en une période. On peut concevoir une 2e machine thermique qui prenne de la chaleur au corps A'', à t'' < t, et en cède au corps A, et s'arranger de telle sorte que les 2 machines aient même période, et que la quantité de chaleur cédée au corps A par la 2e machine soit égale à Q. L'ensemble de ces 2 machines est un moteur thermique qui revient à l'état initial après chaque période. Il produit du travail et ne cède de la chaleur qu'à la plus chaude des sources ce qui est impossible, d'après le 1er énoncé.

Réciproquement, supposons ce 1er énoncé faux, c.à.d. qu'une machine thermique puisse produire du travail sans chute de chaleur. On pourra employer ce travail à faire marcher à rebours une machine à vapeur, qui aurait même période. L'ensemble formera un moteur thermique qui ferait passer de la chaleur de la source froide dans la source chaude, sans consommation

de travail ni chute de chaleur, ce qui est contraire au principe de Clausius.

Clausius a eu à défendre son principe contre de nombreux critiques, qui ne parvenaient pas à en admettre la vérité. Il a répondu victorieusement à toutes les objections, ce qui n'a pas peu contribué à confirmer le principe.

Nous allons maintenant ~~donner~~ rapporter l'énoncé historique donné par Carnot. En sa qualité d'ingénieur, il a surtout étudié les machines thermiques au point de vue du rendement. Il chercha si le rendement n'augmenterait pas quand on substituerait à l'eau un autre liquide. Par exemple, ~~l'éther~~ la vapeur d'éther a une force élastique beaucoup plus grande que la vapeur d'eau (à température égale); et d'autre part la quantité de chaleur nécessaire pour obtenir un volume de vapeur est bien moindre pour l'éther que pour même l'eau. Pour ces deux raisons il semble que le rendement de l'éther soit supérieur à celui de l'eau. Mais, pour les mêmes raisons, il faut beaucoup plus de travail pour refouler la vapeur d'éther dans le condenseur, de sorte que ce qu'on gagne dans la 1e phase on le perd dans la 2e. Carnot a été amené à conclure qu'il n'y a aucun avantage à employer un liquide plutôt qu'un autre, c.à.d. que le rendement est le même pour tous; ce qu'il exprime ainsi:

« La puissance motrice du feu est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser ; elle ne dépend que de la température des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique. »

Carnot admettait encore, on le voit, la conception du calorique comme fluide indestructible, et il a cru (à tort) que la quantité de chaleur prise à la source chaude était égale à la quantité de chaleur ~~prise~~ cédée à la source froide.

La puissance motrice du feu, c'est le travail W ~~fourni~~ correspondant à une quantité de chaleur Q prise à la source chaude, c.à d. le rapport $\frac{W}{Q}$ que nous appelons le rendement.

Le principe de Carnot n'est évidemment applicable qu'aux machines réversibles, où il n'y a ni chocs, ni frottements. En langage moderne, il doit donc s'énoncer ainsi :

« Quand une machine réversible, qui n'emprunte de chaleur qu'à une source et n'en cède qu'à une autre source, est revenue à son état initial, son rendement ne dépend que de la température des deux sources. »

Énoncé sous cette forme, le principe de Carnot est une véritable loi physique, qu'on peut vérifier directement.

Carnot a trouvé pour le rendement d'une machine à air entre 1° et 0° : 1,395 ; d'une machine à vapeur entre les mêmes températures : 1,290. Cet écart est dû à

l'inexactitude des données numériques.
Il a trouvé, d'autre part, pour le rendement d'une machine à vapeur d'eau, fonctionnant entre 78°,7 et 77°,7 : 1,212 ; et pour celui d'une machine à vapeur d'alcool, fonctionnant entre les mêmes températures : 1,230.
Depuis lors, Sir William Thomson, s'appuyant sur des données plus précises, dues à Regnault, a calculé le rendement de 5 espèces de machines : à air, à eau, à éther, à alcool, et à essence de térébenthine, et a trouvé des résultats très voisins, dont les écarts rentrent dans les limites des erreurs possibles sur les données (1848.)

11e leçon

Le principe de Carnot est une conséquence du principe de l'entropie. Pour le prouver, il suffit de montrer que si l'on suppose faux le principe de Carnot, on contredit le principe de l'entropie.

Considérons deux machines thermiques qui fonctionnent entre les mêmes températures t et t'. On peut supposer qu'elles ont une même source chaude A et une même source froide B. Supposons (contrairement au principe de Carnot), que la 1e ait un rendement plus grand que la 2e : $R_1 > R_2$.
On peut, sans changer leur rendement, s'arranger pour qu'elles aient la même période, et qu'elles cèdent à la

source froide la même quantité de chaleur Q' par période :

$$R_1 = J\left(1 - \frac{Q'}{Q_1}\right) \qquad R_2 = J\left(1 - \frac{Q'}{Q_2}\right)$$

De l'inégalité : $R_1 > R_2$, on conclut la suivante :

$$Q_1 > Q_2,$$ d'où :

$$Q_1 - Q' > Q_2 - Q',$$ et, multipliant par J les 2 membres :

$$W_1 > W_2.$$

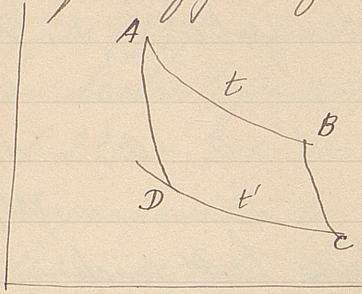
Ainsi la 1re machine fournit plus de travail que la 2e dans la même période. Faisons maintenant fonctionner la 2e à rebours. Elle prendra la quantité de chaleur Q' à la source B, et cèdera la quantité de chaleur Q_2 à la source A. Pour cela, il faudra lui fournir un travail W_2. On peut emprunter ce travail à la 1re machine, puisque $W_1 > W_2$. Associons donc les 2 machines ; on forme ainsi une machine thermique de même période, qui fournira le travail :

$$W = W_1 - W_2 > 0,$$

et qui empruntera la quantité de chaleur $(Q_1 - Q_2)$ à la source A, sans en céder à aucune source, ce qui est contraire au principe de l'entropie ; c. q. f. d.

La réciproque n'est pas vraie : le principe de l'entropie n'est pas une conséquence du principe de Carnot. En effet, il est plus général que lui, puisqu'il s'applique aux transformations irréversibles. Le principe de l'entropie n'équivaut au principe de Carnot que si on le restreint aux transformations réversibles.

Dans le cas où la matière mise en jeu dans une machine ~~réversible~~ à deux sources est homogène, le point figuratif décrit un cycle de Carnot.

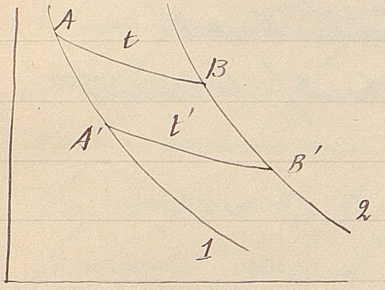


En effet, quand cette matière (dont l'état dépend de <u>deux</u> variables p, v) est en contact avec la source chaude, elle subit une transformation réversible à température t constante, qui représente un arc d'isotherme AB.
De même lorsqu'elle est en contact avec la source froide, elle subit une transformation réversible & isothermique CD (à t').
D'autre part, en passant de t à t', la matière ne reçoit ni ne cède de chaleur, puisqu'il n'y a que 2 sources ; de même en repassant de t' à t. Ces deux passages sont donc représentés par 2 arcs d'adiabatiques, BC et DA, qui complètent un cycle de Carnot.
Une machine qui fonctionne dans les conditions indiquées dans le principe de Carnot (p. 109) sera dite, par abréviation, <u>machine de Carnot</u>.

Définition de la température thermodynamique.
En 1848, lord Kelvin conçut une échelle de températures indépendante de la nature du corps thermométrique (ce qui fait disparaître une des données arbitraires qu'implique la définition de la température), et qu'il appela <u>températures</u>

absolus (épithète excessive)

Considérons un corps dont l'état soit déterminé par le volume et la pression ; s'il dépend d'autres variables, on les laissera constantes. Prenons deux adiabatiques 1 et 2.



Passons de 1 à 2 par une transformation isothermique réversible AB à la température $\underline{t}$; soit Q la quantité de chaleur mise en jeu. Passons encore de 1 à 2 par une transformation isothermique réversible $A'B'$ à t' ; soit Q' la quantité de chaleur mise en jeu.

Nous allons démontrer (en supposant $t > t'$) :

1° que Q et Q' ont toujours le même signe : $\frac{Q}{Q'} > 0$.

2° que $|Q| > |Q'|$, ou $\frac{Q}{Q'} > 1$.

3° que le rapport $\frac{Q}{Q'}$ ne dépend pas des 2 adiabatiques ni de la nature du corps, mais seulement des températures t et t'.

1° Faisons décrire au corps le cycle de Carnot dans le sens du travail positif : il devra alors céder à la source froide une quantité de chaleur, qui sera égale à $-Q'$ (en vertu de la réversibilité de la transformation $A'B'$.) $-Q'$ étant négatif, Q' ~~sera~~ doit être positif. D'autre part, il faut, en vertu du principe de l'équivalence, que le corps emprunte de la chaleur pour fournir du travail : il ne peut en emprunter qu'à la source t ; donc Q aussi est positif.

Nous avons supposé que l'isotherme t est au-dessus de l'isotherme t' : c'est ce qui a lieu pour la plupart des corps. Il y a des exceptions, par exemple l'eau au-dessous de 4° C. Mais dans ce cas rien n'est changé à la démonstration, si ce n'est que Q et Q' sont ~~intervertis comme t et t'~~ toutes deux négatives.

2° Dans le cycle parcouru dans le sens positif, le travail fourni est :

$$J(Q-Q')$$

et comme il est positif, on en conclut : $Q > Q'$, dans le cas où Q et Q' sont positives.

Dans le cas où Q et Q' sont négatives, le travail fourni est au contraire : $J(Q'-Q)$

d'où : $Q' > Q$

mais on a encore : $|Q| > |Q'|$.

3° En vertu du principe de Carnot, le rendement de la machine ne dépend ni de l'écartement des adiabatiques (c. à d. des quantités de chaleur mises en jeu) ni de la nature du corps, mais seulement des 2 températures. On a donc, si ces températures restent constantes :

$$R = J\left(1-\frac{Q'}{Q}\right) = C^{te}, \quad \text{d'où : } \frac{Q}{Q'} = C^{te}.$$

En résumé, le rapport $\frac{Q}{Q'}$ est toujours positif ; si l'on fixe la température $t' < t$, et qu'on fasse croître t, le rapport va constamment en croissant, et sa valeur ne dépend que de t. Il peut donc servir à définir les

températures thermodynamiques. On dit que le rapport $\frac{Q}{Q'}$ est égal, par définition, au rapport des températures thermodynamiques correspondantes T et T' :

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'}$$

Pour pouvoir exprimer en nombres les températures thermodynamiques, il faut encore choisir arbitrairement la valeur numérique d'une d'entre elles (en excluant zéro). On conviendra de prendre la température absolue de la glace fondante égale à 1. Toutes les autres températures absolues seront déterminées par rapport à celle-là : par exemple :

Fusion du mercure	0,854
Fusion de la glace	1,000
Ebullition de l'eau	1,366
Fusion de l'étain	1,835
Ebullition du soufre	2,612
Ebullition du cadmium	4,150

Toutes les températures absolues sont positives en vertu des propriétés du rapport $\frac{Q}{Q'}$; leur plus petite valeur est 0, comme il serait aisé de le démontrer.

Pour faire coïncider l'échelle des températures absolues avec l'échelle centigrade, on peut choisir la température absolue T_0 de la glace fondante de telle sorte que la température absolue de la vapeur d'eau bouillante lui soit supérieure de 100 degrés :

T_{100}

L'équation : $T_{100} - T_0 = 100$
jointe à la relation fondamentale : $\frac{T_{100}}{T_0} = \frac{Q_{100}}{Q_0}$
déterminera les valeurs de T_0 et de T_{100}.

Puisque l'on peut employer n'importe quelle substance pour évaluer le rapport $\frac{Q}{Q'}$, prenons, pour calculer T_0 et T_{100}, un gramme-masse d'hydrogène supposé gaz parfait, c.à.d. obéissant ~~aux~~ à la loi de Mariotte :

$$pv = C^{te}$$

et (C et c étant constants : $\frac{C}{c} = \gamma$) à la loi de Laplace :

$$pv^{\gamma} = C^{te}.$$

Cette hypothèse est vraie à toutes les températures supérieures à $-100°$ C. Elle n'est plus exacte au dessous car l'hydrogène cesse alors d'être un gaz sensiblement parfait.

Soient v_1 v_2 v_3 v_4 les volumes correspondant aux sommets A, B, A', B' du cycle de Carnot (p. 113.) Employons la formule

$$dq = c\,dt + l\,dv$$

Appliquée aux isothermes AB, A'B', elle se réduit à :

$$dq = l\,dv \qquad (dt = 0)$$

Donc $Q = \int_{v_1}^{v_2} l\,dv \qquad Q' = \int_{v_3}^{v_4} l\,dv$

Pour calculer l, effectuons une transformation à pression constante ; on aura simultanément :

$$dq = C\,dt \quad [dp = 0] \qquad dq = c\,dt + l\,dv_p$$

d'où l'équation : $C dt = c dt + l dv_p$

$$l = \frac{C-c}{\left(\frac{dv}{dt}\right)_p}$$

Or (lois de Mariotte et de Charles) : $pv = K(1+\alpha t)$

Prenons la dérivée à pression constante :

$$p\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = K\alpha \qquad \left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{K\alpha}{p}$$

or (en vertu de la même loi) : $\frac{K}{p} = \frac{v}{1+\alpha t}$

Donc : $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{\alpha v}{1+\alpha t}$ $\quad l = \frac{(C-c)(1+\alpha t)}{\alpha v}$

$$Q = \int_{v_1}^{v_2} l dv = \frac{(C-c)(1+\alpha t)}{\alpha}\int_{v_1}^{v_2}\frac{dv}{v} \quad (t \text{ constante})$$

d'où : $$Q = \frac{(C-c)(1+\alpha t)}{\alpha}\operatorname{Log}\frac{v_2}{v_1}$$

De même : $$Q' = \frac{(C-c)(1+\alpha t')}{\alpha}\operatorname{Log}\frac{v_4}{v_3}$$

On a enfin : $$\frac{T}{T'} = \frac{Q}{Q'} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'} \times \frac{\operatorname{Log}\frac{v_2}{v_1}}{\operatorname{Log}\frac{v_4}{v_3}}$$

Or on va démontrer que : $\operatorname{Log}\frac{v_2}{v_1} = \operatorname{Log}\frac{v_4}{v_3}$.

Pour cela, il suffit d'appliquer la loi de Mariotte aux 2 points extrêmes d'une même isotherme, et la loi de Laplace aux 2 points extrêmes d'une même adiabatique. On trouve ainsi :

pour A et B : $p_1 v_1 = p_2 v_2$, pour B, B' : $p_2 v_2^\gamma = p_4 v_4^\gamma$,

pour B', A' : $p_4 v_4 = p_3 v_3$, pour A', A : $p_3 v_3^\gamma = p_1 v_1^\gamma$.

Multiplions membre à membre ces 4 égalités ; les pressions $p_1\ p_2\ p_3\ p_4$ disparaissent :

$$v_1 v_2^\gamma v_4 v_3^\gamma = v_2 v_4^\gamma v_3 v_1^\gamma$$

ou, en divisant par $v_1 v_2 v_3 v_4$:

$$v_2^{\gamma-1} v_3^{\gamma-1} = v_4^{\gamma-1} v_1^{\gamma-1}$$

ou : $v_2 v_3 = v_4 v_1$ $\qquad \dfrac{v_2}{v_1} = \dfrac{v_4}{v_3}$, c.q.f.d.

On a donc simplement :

$$\frac{T}{T'} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'} = \frac{\frac{1}{\alpha}+t}{\frac{1}{\alpha}+t'} = \frac{273+t}{273+t'}$$

Prenons pour t' la température de la glace fondante : alors : $t'=0$, $T'=T_0$. $\quad \dfrac{T}{T_0} = \dfrac{273+t}{273}$

et en particulier :

$$\frac{T_{100}}{T_0} = \frac{273+100}{273}$$

Rapprochons l'équation :

$$T_{100} - T_0 = 100,$$

il vient : $\quad \dfrac{T_{100}-T_0}{T_0} = \dfrac{100}{273},$

et ~~puisque~~ par conséquent :

$$T_0 = 273.$$

$$\frac{T}{273} = \frac{273+t}{273} \qquad T = 273+t.$$

Cette relation entre la température absolue et la température du thermomètre normal n'est valable que dans les limites où l'hydrogène est un gaz parfait, c.à.d. au-dessus de $-100°$.

Il serait absurde de l'appliquer au-dessous, et de dire, par exemple, que à $-273°$ C, la température absolue est zéro.

<u>Théorème de Clausius</u> (démontré par M. Potier.)

Supposons qu'un système quelconque C passe par des modifications quelconques et revienne à son état initial, après avoir <u>emprunté</u>(1) les quantités de chaleur $Q_1, Q_2 \ldots Q_n$ à <u>n</u> sources $A_1 A_2 \ldots A_n$ dont les températures absolues sont $T_1, T_2 \ldots T_n$: on a l'inégalité :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0$$

Clausius n'a démontré son théorème que dans le cas particulier où l'état du système est susceptible de la représentation géométrique de Clapeyron (ne dépend que de 2 variables)

<u>Lemme</u>. Soit une source B à la température absolue Θ supérieure à toutes les températures T; ~~et~~ faisons fonctionner une machine de Carnot entre les 2 sources B et A (temp. T). Si elle marche dans le sens direct, en produisant du travail, elle prend à B la quantité de chaleur Q' et cède à A la quantité $-Q$ (de sorte que Q et Q' soient de même signe).

On a par définition : $\frac{Q'}{Q} = \frac{\Theta}{T}$ $\qquad Q' = Q\frac{\Theta}{T}$

Ainsi l'on peut fournir à la source A la quantité de chaleur Q en prenant à la source B la quantité de chaleur Q'.

(1) Au sens algébrique, les quantités cédées étant comptées négativement.

De même, en faisant fonctionner la machine à rebours (et en dépensant du travail), on pourrait prendre Q à A en fournissant Q' à B (Q et Q' étant les mêmes)

<u>Démonstration du théorème de Clausius.</u>

Supposons qu'au moyen de la source B et de n machines de Carnot fonctionnant en sens direct ou inverse on rende aux n sources A la quantité de chaleur perdue (algébriquement) pendant la transformation du système C. Q étant positive quand le système C a reçu de la chaleur, Q' sera positive dans le même cas : or elle représente alors une quantité de chaleur perdue par la source B. Ainsi Q' sera positive quand elle sera cédée par B, et négative quand elle sera reçue par B.

Cela posé, considérons le système D formé par le système C et les n machines de Carnot. C'est un système thermique qui revient à son état initial. Pendant sa transformation, il n'aura emprunté de chaleur qu'à la seule source B ; puisqu'il rend aux n sources A la chaleur qu'il leur prend. Donc (en vertu du principe de l'entropie) il ne peut avoir fourni du travail. Or, puisque la quantité de chaleur qu'il a reçue est $\Sigma Q'$, le travail qu'il a produit doit être :

$$W = J \Sigma Q'$$

et puisque ce travail ne peut être positif, on doit avoir :

$$\Sigma Q' \leqslant 0, \qquad \text{ou:} \quad \Sigma Q \frac{\Theta}{T} = \Theta \Sigma \frac{Q}{T} \leqslant 0,$$

ou (puisque $\Theta > 0$): $\Sigma \frac{Q}{T} \leqslant 0.$

Le théorème subsiste évidemment, si nombreuses que soient les sources, et si petites que soient les quantités de chaleur échangées. On peut donc l'exprimer dans tous les cas par la formule:

$$\int \frac{dQ}{T} \leqslant 0.$$

12e leçon

Corollaire du principe de l'entropie:

Dans le cas où la transformation cyclique est réversible, on a:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

En effet, effectuons la transformation dans le sens direct; le système revenant à l'état initial, on a:

$$A_1 = \int \frac{dQ_1}{T} \leqslant 0.$$

Effectuons ensuite la transformation en sens inverse; on a:

$$A_2 = \int \frac{dQ_2}{T} \leqslant 0.$$

Or, si l'on compare les phases correspondantes des 2 transformations, on voit que T est le même, et que $dQ_2 = -dQ_1$.

Donc: $$A_2 = -\int \frac{dQ_1}{T} = -A_1.$$

Cette égalité ne peut avoir lieu que si: $A_1 = A_2 = 0.$

— En général, T est la température de la source ou des sources avec lesquelles le système échange de la chaleur; dans le cas

d'une transformation réversible (v. p. 98), T est aussi la température (uniforme) du système.

Dans le cas où la transformation cyclique est irréversible $\int \frac{dQ}{T}$ n'est pas toujours ni nécessairement négatif (par exemple il est nul dans le cas de la diffusion de 2 gaz l'un dans l'autre, phénomène irréversible); mais il l'est dans la grande majorité des cas qu'on a à considérer.

Définition de l'entropie

Soit maintenant une transformation réversible quelconque ~~partant~~ allant de l'état initial A à l'état final B. L'intégrale

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

sera, par définition, la variation de l'entropie ΔS pour cette transformation.

Pour que cette définition soit légitime, il faut démontrer que, dans le cas où l'on peut passer de l'état A à l'état B par plusieurs transformations réversibles, la valeur de ΔS est la même pour ces différentes transformations, c.à.d. ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

(Même démonstration que pour la variation d'énergie, p. 54.)

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ_1}{T} \qquad \Delta S_2 = \int_B^A \frac{dQ_2}{T} \qquad \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.$$

$$\Delta S_3 = \int_A^B \frac{dQ_3}{T} \qquad \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0.$$

d'où:

$$\Delta S_1 = \Delta S_3.$$

C'est la propriété fondamentale de l'entropie.

En général, il y a un parallélisme complet entre l'énergie et l'entropie.

On peut ~~définir~~ l'entropie en convenant de lui attribuer la valeur 0 pour un état déterminé $(x_0\ y_0\ z_0)$ du système. La variation de l'entropie, quand on passera de cet état à un autre par voie réversible, sera par définition la valeur de l'entropie dans cet état final. L'entropie sera donc, comme l'énergie, une fonction des variables x, y, z qui définissent l'état du système.

Par conséquent, elle aura une différentielle totale exacte :

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Dans le cas où l'état du système dépend de 2 variables x, y,

~~[illegible]~~

$$dS = A dx + B dy,$$

A et B étant des fonctions de x et y ; et la condition pour que dS soit une différentielle totale exacte est la suivante :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}.$$

C'est la formule analytique du principe de Carnot (qui équivaut au principe de l'entropie pour les transformations réversibles.) En effet, nous l'avons obtenue comme conséquence de ce principe.

Réciproquement, cette formule implique le principe de Carnot. Supposons que les températures T étant mesurées avec un thermo-

mètre quelconque (les températures thermodynamiques étant fondées sur le principe de Carnot impliqueraient un cercle), dS soit une différentielle exacte, donc que S soit fonction de l'état du système. Il en résultera que, pour un cycle fermé réversible, on aura : $\int \frac{dQ}{T} = 0$,
puisque S revient à la même valeur pour le même état.

Prenons alors une machine de Carnot : soit Q_1 la quantité de chaleur prise à la source chaude (à la température T_1), et Q_2 la quantité de chaleur cédée à la source froide (à la température T_2). Appliquons la formule précédente au cycle de Carnot : $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$

d'où : $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$

Ainsi les valeurs absolues des quantités de chaleur mises en jeu sont proportionnelles aux températures des sources. Or le rendement de la machine est égal à :

$$J\left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) = J\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

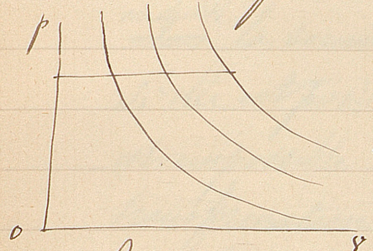
Il ne dépend donc que des températures des deux sources, ce qui est l'énoncé du principe de Carnot.

Pendant une transformation adiabatique réversible il n'y a pas de chaleur mise en jeu : dQ est constamment nulle, donc : $\Delta S = 0$.

Ainsi tous les points d'une même ligne adiabatique correspondent à une même valeur de l'entropie ; les lignes

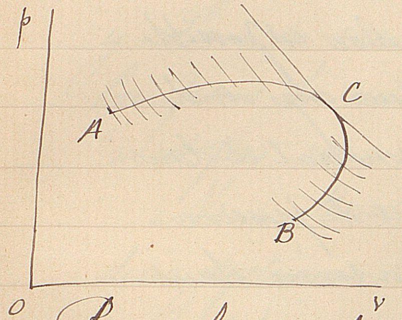
adiabatiques sont les courbes d'entropie constante (comme les lignes isothermes sont les courbes de température constante.)

Il est facile de voir que plus la valeur de l'entropie est élevée, plus l'adiabatique correspondante est éloignée



de l'origine. Si l'on suit une ligne d'égale pression, pour augmenter le volume il faut (en général) fournir de la chaleur, donc dQ est positif, $\int \frac{dQ}{T}$ aussi, c.à.d. que l'entropie va en croissant.

La considération des lignes adiabatiques permet de résoudre



géométriquement le problème suivant : Étant donnée une transformation quelconque AB, déterminer les phases de cette transformation où le système reçoit de la chaleur et celles où il en cède.

Pour cela, on cherche d'abord l'adiabatique tangente à la courbe AB ; soit C le point de contact. De A en C l'entropie va croissant, donc dQ est positif : le système reçoit de la chaleur. De C en B l'entropie décroît, dQ est négatif ; le système perd de la chaleur.

Quand on considère une transformation quelconque (pouvant être irréversible), le théorème de Clausius prend une autre forme. En effet, l'intégrale $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ ne représente plus alors la variation

de l'entropie de l'état A à l'état B. Mais si l'on peut ramener le système de l'état B à l'état A par une transformation réversible, on aura:

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} = S_A - S_B .$$

Or, en vertu du théorème de Clausius, on a:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} \leqq 0 .$$

Donc:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B \leqq 0 .$$

Cette relation a de nombreuses applications. Elle est commode pour savoir dans quel sens une transformation est possible. Par exemple, étant donné l'ensemble de deux corps et de leur composé chimique, sous un volume constant et dans des conditions déterminées de température et de pression. En général, il n'y aura pas équilibre. Pour savoir dans quel sens se produira la transformation, supposons que de l'état A à l'état B la masse du composé augmente. On peut déterminer par des procédés indirects la variation de l'entropie: $\Delta S = S_A - S_B$

D'autre part, il est aisé de calculer $\int \frac{dQ}{T}$: le système étant à température constante, c'est $\frac{Q}{T}$, Q étant la quantité de chaleur ~~employée~~ nécessaire à la formation du composé. On peut encore obtenir Q en évaluant la variation d'énergie:

$$U_B - U_A = JQ - W$$

et en mesurant le travail W des forces extérieures (c'est en général le travail des pressions, qui est aisé à calculer et qui est nul si le volume reste constant.) On forme ~~alors~~ ensuite la somme:
$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B$$
Si elle est positive, on en conclut que la transformation supposée est impossible. On forme alors la même somme pour la transformation inverse (décomposition par ex.) Si elle n'est pas positive, la transformation est possible; si elle l'est, la transformation est encore impossible, ce qui prouve qu'il y a dans ce cas équilibre stable. — Importance de cette loi pour la mécanique chimique. Mais la thermochimie n'est pas assez avancée pour en permettre l'application.

Nous allons maintenant apprendre à calculer l'entropie d'un système dans certaines conditions.

Considérons un système en équilibre de température et de pression; supposons qu'il n'y ait pas de réaction chimique ni de frottement entre les divers corps qui le composent. Soient dQ_1, dQ_2, ... dQ_n les quantités de chaleur gagnées (algébriquement) par les différentes parties du système. En vertu des hypothèses faites, leur somme est la quantité de chaleur gagnée par le système, puisqu'il n'y a pas de chaleur dégagée ~~ni échangée~~ à son intérieur. Donc

$$dQ = \Sigma\, dQ_1 \qquad \frac{dQ}{T} = \Sigma \frac{dQ_1}{T} \qquad dS = \Sigma\, dS_1$$

et en intégrant :
$$\Delta S = \Sigma\, \Delta S_1$$

Ainsi la variation d'entropie du système est égale à la somme des variations d'entropie de toutes ses parties.

Si l'on choisit convenablement les zéros des diverses entropies, on pourra avoir :

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

(comme $\quad V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$ (v. p. 85.)

Ainsi (sous les conditions restrictives énoncées plus haut) l'entropie d'un système est égale à la somme des entropies de toutes ses parties.

En particulier, si dans un corps homogène, à pression et température uniformes, chaque unité de masse a l'entropie s, l'entropie totale du corps (de masse m) sera :

$$S = ms.$$

Pour l'ensemble de plusieurs corps homogènes, l'entropie totale sera :
$$S = \Sigma\, m_1 s_1.$$

Dans les mêmes conditions (et pourvu qu'il n'y ait pas de déplacement relatif des parties du système), on a pour l'énergie totale : $\quad V = mu \quad$ ou $\quad V = \Sigma\, m_1 u_1$

Dans ce cas, l'énergie et l'entropie se calculent suivant les mêmes règles que les quantités de chaleur.

Pour pouvoir calculer l'entropie nous avons supposé qu'il n'y

a pas de réaction chimique entre les parties du système. On n'exclut pas pour cela de la définition les systèmes où ont lieu des réactions chimiques; mais on devra évaluer séparément l'entropie avant et après la réaction.

En général, notre définition n'est plus applicable, parce que les différentes parties du système n'ont pas la même température. Dans ce cas, il vaut mieux ne pas appeler entropie la somme des entropies des différentes parties: cette définition est inutile, et même contradictoire.

Théorème. La somme des entropies d'un système abandonné à lui même ne peut aller qu'en augmentant.

Nous allons d'abord traiter deux cas particuliers:

1° Supposons qu'il y ait un échange de chaleur entre deux corps du système: le corps A, à la température T_1, cède la quantité de chaleur Q au corps B, à la température T_2, nécessairement inférieure à T_1. L'entropie perdue par A est $\frac{Q}{T_1}$, l'entropie perdue par B est $\frac{Q}{T_2}$. Or:

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2} \qquad \Delta S = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0.$$

2° Les chocs et les frottements augmentent l'entropie du système, car ils produisent de la chaleur: $\Delta S = \int \frac{dQ}{T} > 0$.

— Dans le cas général, il peut se produire des phénomènes beaucoup plus complexes. Dans une transformation donnée,

certaines parties du système fonctionnent comme sources de chaleur et les autres comme machines thermiques.

Considérons une de ces machines qui passe de l'état A à l'état B, et appliquons-lui l'équation :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B \leqq 0.$$

dQ étant la chaleur qu'elle reçoit, T la température des sources avec lesquelles elle est en relation ; $S_B - S_A$ est la variation d'entropie. Chaque source qui a fourni la quantité dQ à la machine a subi une variation d'entropie égale à :

$-\frac{dQ}{T}$ (négative si dQ est réellement cédé à la machine, positive si dQ est emprunté à la machine, mais toujours de signe contraire à dQ.) Donc la variation d'entropie totale des sources est

$$-\int_A^B \frac{dQ}{T}.$$

L'inégalité précédente peut s'écrire :

$$-\int^B \frac{dQ}{T} + (S_B - S_A) \geqslant 0$$

Or le 1er terme est la variation d'entropie des sources, le 2e est celle de la machine ; leur somme ne peut être négative. Donc la somme des entropies du système ne peut qu'augmenter.

L'entropie tend donc sans cesse vers un maximum qui ne peut être atteint que si toutes les parties du système ont la même température : car dans le cas contraire il pourrait se produire spontanément un échange de chaleur qui, comme on l'a vu plus haut, augmenterait encore l'entropie.

C'est en cela que consiste la loi de dégradation de l'énergie. D'une part, toutes les formes de l'énergie tendent naturellement à se transformer en énergie calorifique, que l'on considère comme une énergie de qualité inférieure, et cela augmente l'entropie (par ex. les chocs et les frottements); d'autre part, la température tend à s'égaliser entre les corps, la chaleur passant des plus chauds aux plus froids, et cela encore augmente l'entropie. Sans doute on peut artificiellement ~~faire passer de la chaleur~~ transformer l'énergie calorifique en énergie cinétique ou autre, mais cela n'est possible qu'en faisant passer de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid, ce qui augmente l'entropie. On résume tout cela en disant que l'énergie tend à se dégrader de plus en plus.

L'entropie d'un système est maxima quand toute son énergie est calorifique et que sa température est uniforme. Un tel système n'est plus susceptible d'aucune transformation, car il (isolé) n'a plus de force vive, par hypothèse, et il ne pourrait produire un travail quelconque que moyennant une chute de chaleur qui est impossible.

Si l'on étend ces propositions à l'univers, on en conclut qu'il doit arriver à un état final qui serait la mort et le repos. On ne peut échapper à cette conclusion qu'en admettant qu'il possède une énergie infinie, et par suite une masse infinie.

13e leçon

Nous allons passer aux applications des deux principes de la Thermodynamique, et d'abord en déduire les formules de Clapeyron.

On considère l'unité de masse d'un corps, dont l'état est défini par 2 paramètres ; on lui fait subir une transformation réversible, et l'on suppose que le travail des forces extérieures se réduise à celui de la pression. On exprimera le principe de l'équivalence et le principe de Carnot en écrivant que l'énergie et l'entropie ont des différentielles exactes. Celle de l'énergie est :

$$dU = J\,dq - dW$$

Prenons d'abord pour variables t et v ; on a dans ce cas :

$$dq = c\,dt + l\,dv$$

D'autre part, le travail élémentaire est :

$$dW = p\,dv$$

$$dU = Jc\,dt + (Jl - p)\,dv$$

Le principe de l'équivalence se traduit par l'équation :

$$J\frac{\partial c}{\partial v} = J\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t}$$

$\frac{\partial p}{\partial t}$ étant prise à volume constant ; d'où l'on tire :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = J\left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v}\right) \qquad (1)$$

La différentielle de l'entropie est :

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{c}{T}\,dt + \frac{l}{T}\,dv$$

Il faut remarquer que T est fonction de $\underline{t}$ seulement.
Le principe de Carnot se traduit par l'équation :

$$\frac{1}{T}\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{l}{T^2}\cdot\frac{dT}{dt}$$

ou :

$$\frac{l}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v} \qquad (2)$$

Du rapprochement des équations (1) et (2) il résulte :

$$\frac{l}{T}\cdot\frac{dT}{dt} = \frac{1}{J}\frac{\partial p}{\partial t}$$

d'où l'on tire :

$$l = \frac{T}{J}\cdot\frac{\partial p}{\partial t}\cdot\frac{dt}{dT}$$

On peut simplifier cette formule si la température $\underline{t}$ est celle que marque le thermomètre normal dans les limites où l'on a.

$$T = 273 + t \qquad \text{d'où :} \quad dT = dt.$$

Il vient alors :
$$l = \frac{T}{J}\cdot\frac{\partial p}{\partial t}$$

C'est la première formule de Clapeyron. Elle permet de calculer la chaleur latente de dilatation quand on connaît la loi qui relie la pression à la température, à volume constant.

On obtient une formule analogue pour $\underline{h}$ en prenant pour variables t et p ; on a alors :

$$dq = C\,dt + h\,dp$$

$$dU = JC\,dt + Jh\,dp - p\,dv$$

Or, dans ce cas, v est fonction des variables p et t :

$$dv = \frac{\partial v}{\partial t}dt + \frac{\partial v}{\partial p}dp$$

Donc: $dU = \left(JC - p\frac{\partial v}{\partial t}\right)dt + \left(Jh - p\frac{\partial v}{\partial p}\right)dp$

Le principe de l'équivalence se traduit par l'équation:

$$\frac{J\partial C}{\partial p} - \frac{\partial v}{\partial t} - p\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial t} = \frac{J\partial h}{\partial t} - p\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial t}$$

d'où:

$$-\frac{\partial v}{\partial t} = J\left(\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial C}{\partial p}\right) \qquad (1)$$

Pour l'entropie on a:

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{C}{T}dt + \frac{h}{T}dp$$

Le principe de Carnot se traduit par l'équation:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial C}{\partial p} = \frac{1}{T}\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{h}{T^2}\frac{dT}{dt}$$

ou:

$$\frac{h}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial C}{\partial p} \qquad (2)$$

Du rapprochement des équations (1) et (2) il résulte:

$$\frac{h}{T}\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{J}\frac{\partial v}{\partial t}$$

d'où l'on tire:

$$h = -\frac{T}{J}\cdot\frac{\partial v}{\partial t}\cdot\frac{dt}{dT}$$

Cette formule se simplifie dans le cas où $dT = dt$:

$$h = -\frac{T}{J}\cdot\frac{\partial v}{\partial t}$$

C'est la deuxième formule de Clapeyron. Elle permet de calculer la chaleur latente de compression quand on connaît la loi qui relie le volume à la température à pression constante.

Nous allons montrer des applications de ces 2 formules.

Pour la grande majorité des corps, $\frac{\partial p}{\partial t}$ est positif, c.à.d. que la pression augmente avec la température à volume

constant ; donc l est aussi positif. Dans une transformation isothermique, on a : $$dq = l\,dv,$$
ce qui montre que pour augmenter le volume du corps il faut lui fournir de la chaleur. Dans une transformation adiabatique, on a : $$0 = l\,dv + c\,dt$$
ce qui montre qu'une augmentation de volume produit un abaissement de température. Les phénomènes inverses doivent également se produire.

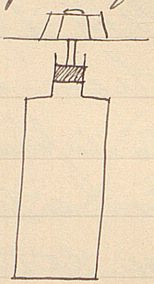
Mais il y a au moins un fluide qui fait exception : c'est l'eau à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 4° : $\frac{dv}{dt} < 0$, donc $l < 0$. Ainsi, si l'on comprime de l'eau au-dessous de 4°, on abaisse sa température (au lieu de l'élever, comme dans les autres corps).

Pour vérifier cette propriété par expérience, il vaut mieux avoir à mesurer la pression que le volume, qui varie très peu. Il faut alors prendre la formule relative aux variables t et p, qui donne, pour une transformation adiabatique :
$$0 = C\,dt + h\,dp$$
d'où : $$dt = -\frac{h}{C}\,dp.$$
Pour la plupart des corps, $\frac{\partial v}{\partial t}$ est positif, donc h est négative ~~l'est aussi~~. (ils se dilatent ~~avec~~ quand la température s'élève). Par conséquent, dt est de même signe que dp ; la ~~pression~~ température augmente

avec la pression dans une transformation adiabatique.
Mais pour l'eau au-dessous de 4°, $\frac{dv}{dt} < 0$ (le volume augmente quand la température baisse) et par suite $h > 0$: dp et dt sont de signe contraire, ~~la pressio~~ la température doit s'abaisser quand la pression s'accroît :

$$dt = \frac{T}{JC} \cdot \frac{dv}{dt} \, dp$$

Ce fait a été découvert théoriquement par Joule en 1859, comme conséquence des principes de la Thermodynamique ; et l'a vérifié par l'expérience.



Pour cela il employait une éprouvette fermée par un piston qu'on pouvait charger de poids, et pleine d'eau. La variation de température, très faible, était mesurée par un galvanomètre au moyen d'une aiguille thermoélectrique plongée dans l'eau, l'autre aiguille étant dans une source à température constante. Pour rendre le galvanomètre très sensible, on prenait un système aussi astatique que possible, et l'on faisait le vide dans la cage. En chargeant le piston, on refroidissait l'eau (au-dessous de 4°) ; en le déchargeant, on l'échauffait. En répétant cette alternance avec une période convenable, on amplifiait les oscillations de l'aiguille du galvanomètre. Joule est même parvenu à mesurer l'~~élévation~~ abaissement de température correspondant

à une augmentation donnée de pression. Il a trouvé que le rapport $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ est sensiblement constant, quelle que soit la grandeur de la variation Δp (à la même température) il en a conclu qu'il était égal à sa limite $\frac{dp}{dt}$.

La troisième formule de Clapeyron est relative à tous les phénomènes réversibles où la pression est fonction de la température seulement : fusion, vaporisation, dissociation, transformations isomériques et allotropiques, à la pression maxima qui correspond à la température. On peut calculer a priori la chaleur latente de transformation λ, au moyen des principes de la Thermodynamique.

Prenons pour exemple la vaporisation, et considérons le mélange d'un liquide et de sa vapeur (le tout ayant la masse 1, pour simplifier.) Le volume du mélange dépend ~~uniquement~~ de la pression et de la fraction de masse qui se trouve vaporisée, et la pression dépend uniquement de la température, de sorte que l'état du mélange est déterminé par t et v :

$$dq = c\,dt + l\,dv$$

c est la chaleur spécifique du mélange, qui varie avec v, car elle dépend du rapport de la masse liquide à la masse vaporisée. Supposons que la température ne varie pas : $dt = 0$. on a simplement :

$$dq = l\,dv.$$

l, chaleur latente de dilatation, ne varie pas quand le volume

varie ; car : $l = \frac{T}{J} \cdot \frac{dp}{dt}$

or $\frac{dp}{dt}$ ne varie pas, t et par suite p étant constants.
On peut donc intégrer l'équation : $dq = l dv$.
Soit v le volume qu'occupe la masse totale à l'état liquide, v' le volume qu'elle occupe à l'état de vapeur saturante. La quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser l'unité de masse du corps (à température constante) est la chaleur latente de vaporisation λ :

$$\lambda = l (v' - v)$$

ou :

$$\lambda = \frac{T}{J} (v' - v) \frac{dp}{dt}$$

C'est la troisième formule de Clapeyron.
Tous les facteurs de cette formule pouvant être évalués directement et séparément, elle fournit une vérification expérimentale des principes de la Thermodynamique.
M. A. Perot a mesuré toutes ces quantités (sauf J) pour le même échantillon d'éther sulfurique, et il a tiré J de la formule précédente : il a trouvé 424, 6. C'est une très belle confirmation de la théorie.
Appliquons la même formule à la fusion : v est alors le volume spécifique (de l'unité de masse) du corps solide, v' est celui du corps liquide. Pour la fusion, on a toujours : $\lambda > 0$. Par conséquent, $(v' - v)$ et $\frac{dp}{dt}$ sont de même signe. Or, pour la plupart des corps, $v' > v$.

Donc, pour les mêmes corps, $\frac{dp}{dt}$ est positif c.à.d. que la température de fusion s'élève quand la pression augmente.

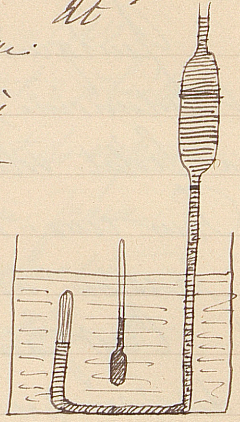
Quelques corps seulement : l'eau, l'argent, le bismuth, l'antimoine, la fonte de fer, occupent plus de volume à l'état solide qu'à l'état liquide : alors $v' < v$.
Pour ceux-là, $\frac{dp}{dt}$ est négatif : un accroissement de pression abaisse le point de fusion.

C'est James Thomson (1850) qui a tiré cette conséquence des principes de la Thermodynamique pour l'eau ; son frère sir William Thomson l'a vérifiée par l'expérience, au moyen du piézomètre d'Œrstedt, contenant un thermomètre à éther, sensible au 1000e de degré, et un manomètre à air. En y comprimant un mélange de glace et d'eau à différentes températures et pressions, il a retrouvé exactement les valeurs calculées pour $\frac{dp}{dt}$: en effet, $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ était sensiblement constant pour une pression et une température données.

M. Mousson a obtenu des pressions beaucoup plus fortes : il est arrivé à fondre la glace à $-20°$ sous la pression de 13000 atmosphères.

M. Hopkins a opéré sur le blanc de baleine, la cire, la stéarine et le soufre avec un appareil analogue à celui de M. Mousson.

Bunsen a étudié des corps facilement fusibles (~~comme~~ la paraffine et le blanc de baleine ~~ceux que nous venons de citer~~) pour lesquels $\frac{dp}{dt} > 0$.



Il employait une espèce de manomètre à mercure : ~~dans~~ la branche courte ~~était enfermé~~ enfermé, contenant le corps à liquéfier, ~~cette branche~~ était plongée dans un bain de température connue. La branche ~~libre~~ longue et ouverte à l'air libre était munie d'une expansion qu'on pouvait chauffer ; le mercure montait par suite de la dilatation, ce qui augmentait la pression (mesurée par la différence de niveau du mercure).

Application à la géologie. La température du sol augmente assez rapidement à mesure qu'on descend sous terre : en observant la loi de croissance de la température, et en l'étendant par induction aux couches plus profondes non encore atteintes ou inaccessibles, on calcule qu'elle doit être très élevée dans l'intérieur de la terre. Si les corps conservaient la même température de fusion qu'ils ont à la surface, la masse presque totale de la terre devrait être liquide, avec une simple pellicule solide à la surface. Mais s'il en était ainsi, cette masse serait soumise à des marées qui disloqueraient la croûte solide. Lord Kelvin a même calculé que pour résister à l'action des marées, la matière terrestre doit avoir la rigidité de l'acier. Cela

s'explique par le fait que la pression subie par les corps augmente énormément à mesure qu'ils s'enfoncent sous la surface de la terre, ce qui élève de plus en plus le point de fusion de la plupart de ceux qui composent le globe. La masse de la terre peut donc rester solide, même au centre, tout en ayant une température très élevée.

14e leçon

Nous allons appliquer les principes de la Thermodynamique à un corps solide dans le cas particulier où son état est fixé par 2 variables seulement. Par exemple, quand un fil élastique est tendu par une force (ou poids) F, qui n'est pas assez grande pour dépasser la limite d'élasticité), son état ne dépend que de la force F et de la température T.

Supposons que, pour une variation infiniment petite de F et de T, il faille donner au fil la quantité de chaleur

$$dQ = a\,dT + b\,dF$$

a sera la capacité calorifique du fil pour une tension constante; b sera la chaleur latente de tension, qu'il s'agit de déterminer.

Le travail extérieur se réduit à celui de la force F: pour un allongement dl du fil, il est Fdl. Le travail effectué par le système est donc $-Fdl = dW$.

On peut écrire : $dl = \frac{\partial l}{\partial T} dT + \frac{\partial l}{\partial F} dF$

La différentielle de l'énergie est :

$$dU = J dQ - dW$$

$$dU = J(a dT + b dF) + F\left(\frac{\partial l}{\partial T} dT + \frac{\partial l}{\partial F} dF\right)$$

$$= \left(Ja + F\frac{\partial l}{\partial T}\right) dT + \left(Jb + F\frac{\partial l}{\partial F}\right) dF$$

Exprimons le principe de l'équivalence en écrivant que c'est une différentielle exacte :

$$J\frac{\partial a}{\partial F} + \frac{\partial l}{\partial T} + F\frac{\partial^2 l}{\partial F \partial T} = J\frac{\partial b}{\partial T} + F\frac{\partial^2 l}{\partial F \partial T}$$

d'où :

$$\frac{\partial l}{\partial T} = J\left(\frac{\partial b}{\partial T} - \frac{\partial a}{\partial F}\right)$$

D'autre part, la différentielle de l'entropie est :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{a}{T} dT + \frac{b}{T} dF$$

Exprimons le principe de l'entropie :

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial b}{\partial T} - \frac{b}{T^2}$$

d'où :

$$\frac{b}{T} = \frac{\partial b}{\partial T} - \frac{\partial a}{\partial F}$$

Par conséquent,

$$\frac{b}{T} = \frac{1}{J} \cdot \frac{\partial l}{\partial T} \qquad b = \frac{T}{J} \cdot \frac{\partial l}{\partial T}$$

on obtient une relation analogue aux formules de Clapeyron. $\frac{\partial l}{\partial T}$ est la dérivée partielle de la longueur par rapport à la température, à tension constante. Or elle est positive pour la plupart des corps (qui se dilatent en s'échauffant.) Donc, pour ces corps, le coefficient <u>b</u> est positif :

par conséquent, si l'on veut maintenir leur température constante en augmentant leur tension, il faut leur fournir une quantité de chaleur positive:

$$dQ = b\,dF.$$

Si au contraire on ne leur fournit pas de chaleur ($dQ = 0$), le fil se refroidit quand on l'étire:

$$0 = a\,dT + b\,dF \qquad dT = -\frac{b}{a}\,dF.$$

Inversement, il s'échauffe en se détendant.

Il y a au moins un corps qui fait exception: c'est le caoutchouc noir vulcanisé (cette propriété a été découverte par Gough en 1818.) Il s'échauffe quand on l'étire, et se refroidit en se raccourcissant. dT et dF étant de même signe, on doit avoir $\frac{b}{a}$ négatif, c.à.d: $\frac{dl}{dT} < 0$. C'est en effet ce qu'on vérifie: le caoutchouc tendu se raccourcit quand on le chauffe, et s'allonge quand on le refroidit, à l'inverse des autres corps.

Nous allons établir deux théorèmes importants, relatifs aux transformations irréversibles.

Il y a certaines transformations irréversibles dont le sens change avec la température: c.à.d. qu'à la température T_1 elles font passer le corps de l'état A à l'état B, et à la température T_2 ($> T_1$) de l'état B à l'état A, toutes les

autres conditions étant les mêmes.

Exemples : quand de l'eau est en surfusion (à −5° sous 1 atmosphère), la seule transformation possible est la congélation ; si ~~l'eau~~ une fois gelé, on élève sa température au-dessus de 0°, à la même pression, la seule transformation possible est la fusion.

De même pour l'eau surchauffée (au-dessus de 100° sous la pression atmosphérique) et la vapeur au-dessous de 100° (Coulier a découvert qu'une vapeur très-pure, sans gouttelettes ni poussières, peut rester vapeur au-dessous de la température de vaporisation.)

De même encore, le soufre solide pouvant revêtir 2 formes cristallines, octaédrique et prismatique, le soufre prismatique se transforme en octaédrique au-dessous de 98° ; le soufre octaédrique se transforme en prismatique au-dessus de 98°.

Enfin, si l'on considère une dissociation, soit θ la température de dissociation qui correspond à une pression p ; la pression étant la même, la seule transformation possible au-dessus de θ est la dissociation, et la seule possible au-dessous de θ est la combinaison.

Théorème. Quand une transformation irréversible change de ~~sens avec~~ la température, celle qui se produit à la

température inférieure dégage de la chaleur, et celle qui se produit à la température supérieure absorbe de la chaleur. (1)

On sait que dans une transformation simple quelconque passant de l'état A à l'état B, on a la relation (p. 126):

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B \leq 0$$

$\int_A^B \frac{dQ}{T}$ se rapporte à la transformation irréversible; $S_A - S_B$ est au contraire la ~~diff~~ variation de l'entropie pour une transformation réversible allant de A à B. Une telle transformation est possible dans tous les exemples précédents: par exemple, on peut d'abord réchauffer l'eau de -5° à 0°, la congeler à 0°, puis refroidir la glace à -5°; toutes ces opérations sont réversibles.

Remarque: Quand l'eau se congèle à -5°, elle dégage de la chaleur, mais on peut la lui enlever au fur et à mesure. On peut donc supposer que la transformation irréversible a lieu à température constante, de sorte que:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int_A^B dQ = \frac{Q}{T}.$$

Exprimons Q au moyen des valeurs de l'énergie et du volume

(1) L'idée de ce théorème est due à M. Potier (dans un mémoire sur les mélanges réfrigérants); mais sa démonstration suppose que les 2 températures T_1 et T_2 sont infiniment voisines, et néglige le travail des forces extérieures. M. Pellat a trouvé une démonstration exempte de ces restrictions

du corps dans les états A et B, et au moyen de la pression (qu'on suppose constante).

$$U_B - U_A = JQ - W$$

Or: $W = \int_A^B p\,dv = p\int_A^B dv = p(v_B - v_A)$

Il vient:

$$U_B - U_A = JQ - p(v_B - v_A)$$

d'où: $Q = \frac{U_B - U_A}{J} + \frac{p}{J}(v_B - v_A)$

L'inégalité primitive devient:

$$\frac{U_B - U_A + p(v_B - v_A)}{JT} + S_A - S_B \leq 0,$$

ou: $\left[\frac{U_B + pv_B}{JT} - S_B\right] - \left[\frac{U_A + pv_A}{JT} - S_A\right] \leq 0.$

Posons: $\frac{U + pv}{JT} - S = M$

M sera une fonction des variables qui définissent l'état du corps; on a simplement: $M_B - M_A \leq 0$

pour la température T_1 à laquelle s'opère le passage de A à B. Pour la température T_2 où se fait le passage de B à A, on doit avoir au contraire: $M_A - M_B \leq 0$,

ou: $M_B - M_A \geq 0.$

Ainsi la différence $(M_B - M_A)$ change de signe dans l'intervalle (T_1, T_2) (y compris les extrémités). Or la fonction M reste finie et continue, donc $(M_B - M_A)$ aussi. Elle ne peut changer de signe qu'en s'annulant. Par suite,

il y a une température θ, dans l'intervalle (T_1, T_2) où l'on ait:

$$M_B - M_A = 0.$$

D'après les 2 inégalités précédentes, la température θ est la seule où les 2 transformations inverses puissent avoir lieu; donc θ est la température de réversibilité du phénomène pour la pression constante p.

Cherchons comment varie $(M_B - M_A)$ dans l'intervalle (T_1, T_2). Prenons sa dérivée:

$$\frac{\partial}{\partial T}(M_B - M_A) = \frac{\partial M_B}{\partial T} - \frac{\partial M_A}{\partial T}$$

Or:

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{1}{JT}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) - \frac{U}{JT^2} + \frac{p}{JT}\cdot\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{pv}{JT^2} - \frac{\partial S}{\partial T}$$

Simplifions cette expression en évaluant $\frac{\partial U}{\partial T}$ et $\frac{\partial S}{\partial T}$.

La quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de dT (p étant constante) est:

$$dQ = a\,dT$$

Donc: $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{a}{T}dT \qquad \frac{dS}{dT} = \frac{a}{T}.$

D'autre part:

$$dU = J\,dQ - dW = Ja\,dT - p\,dv$$

$$\frac{1}{JT}\cdot\frac{dU}{dT} = \frac{a}{T} - \frac{p}{JT}\cdot\frac{dv}{dT}.$$

D'où:

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \frac{a}{T} - \frac{U}{JT^2} - \frac{pv}{JT^2} - \frac{a}{T} = -\frac{U + pv}{JT^2}$$

Par conséquent:

Or : $$\frac{\partial(M_B - M_A)}{\partial T} = -\frac{U_B + p v_B}{J T^2} + \frac{U_A + p v_A}{J T^2}$$

$$U_B - U_A + p(v_B - v_A) = JQ$$

Il vient donc finalement :

$$\frac{\partial(M_B - M_A)}{\partial T} = -\frac{Q}{T^2}$$

Q étant la quantité de chaleur ~~mise~~ gagnée par le système en passant de A à B.

Supposons d'abord : $Q > 0$, c.à.d. que le système absorbe de la chaleur pour passer de A à B (c'est le cas de la fusion, de la vaporisation, de la dissociation d'un composé exothermique, de la formation d'un composé endothermique). Dans ce cas, $-\frac{Q}{T^2} < 0$; $(M_B - M_A)$ va en diminuant quand la température s'élève ; donc elle est négative au-dessus d'une certaine température (θ) et positive au-dessous. La transformation qui absorbe de la chaleur ne peut donc avoir lieu qu'à une température égale ou supérieure à θ (température de réversibilité). C'est ce qui a lieu en effet pour tous les phénomènes énumérés : par exemple, la formation d'un composé endothermique se fait à une température bien plus haute que sa dissociation.

Supposons maintenant : $Q < 0$, c.à.d. que le système dégage de la chaleur en passant de A à B (c'est le cas de la condensation, de la solidification, de la formation d'un composé

exothermique, de la décomposition d'un endothermique)
Dans ce cas, $-\frac{Q}{T^2} > 0$: $(M_B - M_A)$ va en croissant avec la température : donc elle est positive au-dessus de θ et négative au-dessous. La transformation qui dégage de la chaleur ne peut donc avoir lieu qu'à une température égale ou inférieure à la température de réversibilité.

Ce théorème a des applications nombreuses et importantes en Thermochimie. Par exemple, le soufre prismatique se transforme en soufre octaédrique au-dessous de 98° avec dégagement de chaleur ; le soufre octaédrique se transforme en soufre prismatique au-dessus de 98° avec absorption de chaleur.

15e leçon.

Nous avons supposé, pour démontrer le théorème précédent, que la pression reste constante : c'est le cas le plus fréquent, par exemple quand la transformation a lieu sous la pression atmosphérique (à l'air libre). Mais souvent la transformation a lieu en vase clos : c'est alors le volume qui reste constant (si l'on néglige la dilatation de l'enveloppe). Le théorème subsiste pour une transformation à volume constant. Seulement, dans ce cas, le travail est nul : $\int p dv = 0$,

et la fonction M est remplacée par la fonction plus simple :

$$N = \frac{V}{JT} - S$$

Remarque. Les fonctions M et N sont liées aux fonctions caractéristiques H et H' de M. Massieu par les relations :

$$M = -\frac{H'}{T} \qquad N = -\frac{H}{T}$$

On a supposé (p 145) que la transformation s'effectue à température constante ; mais il est aisé d'affranchir le théorème de cette restriction.

Considérons une transformation qui commence à se produire au-dessous de la température de réversibilité : elle dégage de la chaleur. Supposons que le système conserve la chaleur dégagée, en partie ou en totalité (cas d'une transformation adiabatique). Sa température s'élève, et la transformation continue à se produire dans le même sens tant qu'elle reste inférieure à θ ; si elle est rigoureusement adiabatique, elle s'arrête au moment où la température devient égale à θ. Par exemple, quand de l'eau en surfusion à $-5°$ se congèle, sa température remonte à $0°$. Ainsi la température ne peut jamais dépasser la température de réversibilité, et par conséquent la transformation ne peut pas changer de sens.

Etude des gaz et des vapeurs.

Loi de Joule (1845) : A température constante, l'énergie interne d'une masse gazeuse ne dépend pas de son volume ni de sa pression. En d'autres termes l'énergie d'un gaz ne dépend que de sa température.

La loi de Joule peut se déduire des principes de la Thermodynamique. Calculons la variation d'énergie de l'unité de masse du gaz à température constante, dans une transformation simple infiniment petite :

$$dU = JdQ - dW$$

En général :

$$dQ = cdt + ldv$$

$$dW = pdv$$

$$dU = Jcdt + (Jl - p)dv$$

Or on a : $dt = 0$; donc :

$$dU = (Jl - p)\,dv$$

Calculons l par la formule de Clapeyron (p. 133) :

$$l = \frac{T}{J}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

Supposons que le gaz obéisse à la loi de Charles :

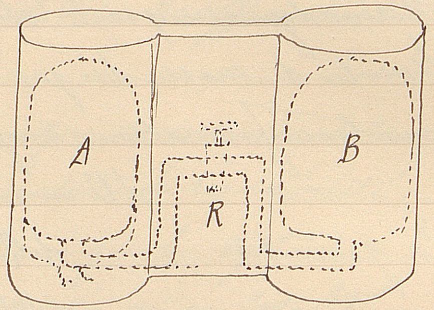
$$p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \alpha T. \quad \text{(à volume constant)}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = p_0\alpha = \frac{p}{T} \qquad \text{d'où :} \quad l = \frac{T}{J} \cdot \frac{p}{T} = \frac{p}{J}.$$

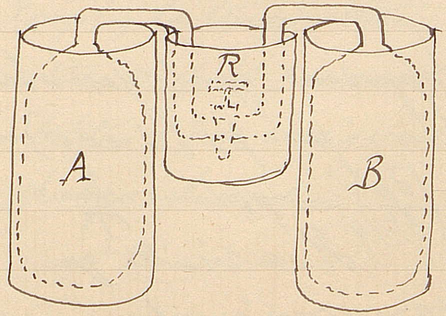
Il en résulte que : $Jl - p = 0$,

et par conséquent : $dU = 0$. c.q.f.d

Remarque. Cette démonstration repose sur le principe de l'équivalence, impliqué dans la formule de Clapeyron. Or nous avons invoqué la loi de Joule pour montrer que le principe de l'équivalence s'applique aux gaz. La démonstration précédente n'est donc qu'une simple vérification, et la loi de Joule doit être établie expérimentalement.



Expériences de Joule. Joule employait 2 récipients égaux A et B communiquant par un tube coudé ~~fort~~ muni d'un robinet R. Dans le ballon A on comprime de l'air (jusqu'à 22 atmosphères); dans le ballon B on fait le vide. On plonge le tout dans un calorimètre unique qui suit la forme de l'appareil, de manière que le volume d'eau contenue soit le plus petit possible. On ouvre le robinet: l'air passe en partie de A en B, ~~et sa pression~~ son volume se double et sa pression diminue de moitié. On ne constate aucune variation de température du calorimètre.



Ce résultat négatif aurait pu être imputé au manque de sensibilité de la méthode. Pour contrôler sa 1re expérience, Joule en a imaginé une 2e : le même appareil, préparé de la même manière, est plongé dans 3 calorimètres isolés, et l'on ouvre le robinet. La température du calorimètre qui contient le robinet R ne varie pas; ~~mais~~ celle du calorimètre A s'abaisse et celle du calorimètre B ~~mais~~ s'élève; ~~mais, de la manière~~ ainsi le gaz en se détendant se refroidit en A, et s'échauffe en se comprimant en B. Mais les deux quantités de chaleur, perdue en A et gagnée en B, sont égales : c'est ce qui explique que la chaleur totale du gaz n'ait pas varié dans la 1re expérience. Or le gaz n'a effectué aucun travail, les parois du vase restant fixes; donc ~~son én~~ la variation d'énergie est égale à la quantité de chaleur mise en jeu, c.à.d. nulle. On remarquera d'ailleurs que la température du gaz ~~est restée~~ constante, comme celle du calorimètre unique.

La loi de Joule permet de calculer la variation d'énergie d'un gaz dont la température varie. Supposons d'abord que le gaz passe de la température t à la température $t + dt$, son volume restant constant,

$$dU = J\,dQ \qquad (p\,dv = 0.)$$

Soit m la masse du gaz, $\quad dQ = mc\,dt$

(car $l dv = 0$), donc: $$dU_1 = Jmc\,dt.$$
Supposons maintenant que, la température restant constante, le volume v du gaz croisse de dv: en vertu de la loi de Joule, dU_2 sera nulle pour cette transformation. Donc la variation d'énergie pour la transformation totale est simplement:

$$dU = Jmc\,dt$$

Intégrons: $$\Delta U = Jmc_1\,\Delta t$$

c_1 étant la chaleur spécifique moyenne du gaz à volume constant entre les 2 températures extrêmes.

La quantité de chaleur mise en jeu dans une transformation quelconque du gaz est donc:

$$JdQ = Jmc\,dt + p\,dv$$

Or, dans une transformation isothermique, $dt = 0$; donc on a simplement:

$$JdQ = p\,dv$$

Ainsi la chaleur ~~dé~~gagnée par un gaz dans une transformation isothermique est équivalente au travail produit.

Les gaz sont les seuls corps pour lesquels il en soit ainsi.

Pour l'unité de masse du gaz, on a:

$$dQ = c\,dt + \frac{p}{J}\,dv$$

En comparant à la formule: $$dQ = c\,dt + l\,dv$$
on trouve que: $$l = \frac{p}{J}.$$

C'est la formule de la loi de Joule.

Il est peu probable que la loi de Joule soit exacte ; nous avons vu en effet qu'elle se déduit de la loi de Charles, qui elle-même n'est pas rigoureusement vraie.

Si la pression est une fonction plus compliquée de la température, par exemple la formule de Clausius (p. 19) :

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{f(t)}{(v+\beta)^2}$$

on en tire $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$,

on calcule ensuite $\qquad l = \frac{T}{J}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$,

et on porte sa valeur dans :

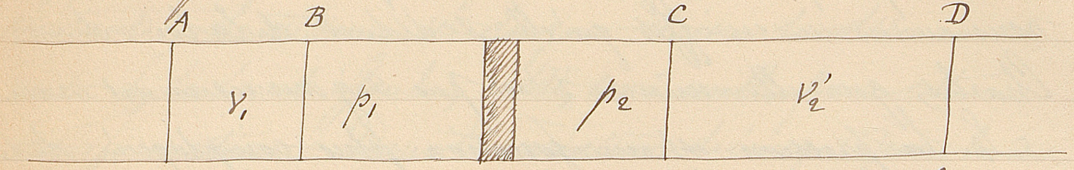
$$dU = (Jl - p)\, dv$$

on trouve alors que, en général : $\qquad dU \gtrless 0$.

Pour savoir si la loi de Joule est rigoureusement vraie, lord Kelvin a imaginé une méthode expérimentale très précise (vers 1850.) En voici le principe :

Considérons un gaz qui circule en régime permanent dans un tuyau cylindrique où est interposée une cloison poreuse, et supposons les parois et la cloison imperméables à la chaleur. La pression p_1 en amont doit évidemment être plus grande que la pression p_2 en aval. Menons 2 plans A, C de part et d'autre de la cloison ; suivons la masse de gaz qu'ils comprennent ~~en~~ à ~~l'~~ l'époque x_1, et soient B, D les 2 plans qui la limitent

à l'époque x_2, assez rapproché pour que la cloison soit encore comprise entre B et D. Calculons la variation



d'énergie de cette masse de gaz, de l'instant x_1 à l'instant x_2:

$$\Delta U_1 = JQ - W$$

Or la transformation est adiabatique donc: $Q = 0$.

On a simplement: $\Delta U_1 = -W$

Le travail est uniquement dû aux pressions. Le travail effectué sur la face qui va de A en B est: $p_1 v_1$, v_1 étant le volume compris entre A et B. De même, le travail effectué sur la face qui va de C en D est: $p_2 v_2$, v_2 étant le volume compris entre C et D. Donc:

$$\Delta U_1 = -W = p_1 v_1 - p_2 v_2'.$$

Or on a supposé le régime permanent établi: il en résulte que la masse comprise entre 2 plans fixes ne varie pas avec le temps. Soit m_1 la masse contenue dans AB, m_1' celle contenue dans BC à l'époque x_1; m_2' la masse contenue dans BC et m_2 celle contenue dans CD à l'époque x_2: on a par hypothèse:

$$m_1 + m_1' = m_2 + m_2'$$

Or, en vertu du régime permanent: $m_1' = m_2'$.

Donc : $m_1 = m_2$.

On peut donc considérer la masse de gaz m_1 comprise entre A et B comme identique à celle qui ~~passe~~ se trouve à un certain instant ultérieur entre C et D.

Évaluons la variation d'énergie ΔU_1. Soient U_1 l'énergie de la masse m_1, U_1' de la masse m_1' à l'instant x_1 ; U_2' celle de la masse m_2', U_2 celle de la masse m_2 à l'instant x_2. En vertu du régime permanent, on a :

$$U_1' = U_2'$$

On a par conséquent :

$$\Delta U_1 = (U_1 + U_1') - (U_2 + U_2') = U_1 - U_2.$$

La variation d'énergie de la masse considérée, qui passe de AC à BD, est donc égale à celle de la masse qui passe de AB à CD.

Si la température du gaz était la même des 2 côtés de la cloison, la variation ΔU_1 serait la variation cherchée, à température constante. Soit θ l'accroissement de la température du gaz en traversant la cloison poreuse. Pour ramener la masse CD à sa température initiale, il faut abaisser sa température de θ, en laissant sa pression p_2 constante, et ajouter à ΔU_1 la variation d'énergie correspondante ΔU_2.

Or, dans cette transformation à pression constante, on a :

$$Q = -mC\theta$$

C étant la chaleur spécifique du gaz à la pression constante p_2. D'autre part, soit v_2 le volume final du gaz ramené à sa température initiale:

$$W = \int p dv = p_2 \int dv = p_2 (v_2 - v_2')$$

Donc: $$\Delta U_2 = -JmC\theta - p_2(v_2 - v_2')$$

La variation d'énergie à température constante est:

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = -JmC\theta - p_2(v_2 - v_2') + p_1 v_1 - p_2 v_2'$$

$$\Delta U = -JmC\theta - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$$

Si le gaz obéit exactement à la loi de Mariotte, on aura:

$$p_2 v_2 = p_1 v_1,$$

et alors: $$\Delta U = -JmC\theta$$

Il y aura variation d'énergie si la température du gaz varie d'un côté à l'autre de la cloison.

On voit que cette méthode est plus précise que celle de Joule: car dans celle-ci, ~~on~~ la variation d'énergie serait: $$\Delta U = Ja\theta'$$

a étant la chaleur spécifique de l'ensemble du gaz, de son récipient et du calorimètre (vase et eau), laquelle est énorme par rapport à la chaleur spécifique C du gaz; or on a: $$\frac{\theta'}{\theta} = -\frac{mC}{a}$$

ce qui montre que l'élévation de température θ' dans l'expérience de Joule est beaucoup plus petite que la variation

de température θ du gaz seul, et peut être imperceptible.

Si le gaz ne suit pas exactement la loi de Mariotte, on pourra corriger la formule en conséquence :

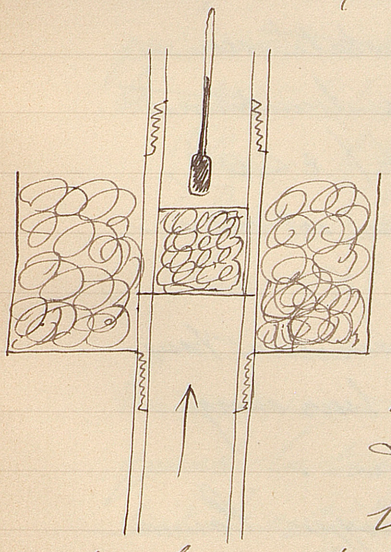
$$\Delta U = -JmC\theta - p_1v_1\left(\frac{p_2v_2}{p_1v_1} - 1\right)$$

au moyen des tables de Regnault, qui donnent la quantité :

$$\varepsilon = \frac{p_2v_2}{p_1v_1} - 1$$

dont le gaz s'écarte de la loi de Mariotte : ε est positif si le gaz se comprime plus que ne l'indique la loi de Mariotte ($p_1v_1 < p_2v_2$) ; négatif, s'il se comprime moins (cas de l'hydrogène).

L'expérience précédente a été réalisée par Joule et lord Kelvin (1854). Le gaz arrive par un tube de cuivre



auquel est vissé un tube de buis (mauvais conducteur) contenant la cloison poreuse : celle-ci est formée de bourre de coton ou de soie (mauvaise conductrice) comprimée entre 2 plaques de cuivre percées de trous. Le tube de buis est entouré lui-même d'un récipient annulaire plein de bourre. Le gaz s'en va par un tube de verre dans lequel est placé un thermomètre ; il s'échappe dans l'atmosphère, de sorte que $p_2 = 1$ atmosphère. On le comprime dans le tube de cuivre au moyen d'une pompe

et un manomètre donne la pression constante p_1. Le régime permanent n'est atteint qu'au bout de plusieurs heures (ce que l'on constate quand le thermomètre n'oscille plus), parce qu'il faut que toutes les parties de l'appareil atteignent leur température définitive, qui est celle du gaz avec lequel elles sont en contact : c'est alors seulement que la transformation est adiabatique.

On a trouvé que la température s'abaisse pour l'air et l'acide carbonique quand ils traversent la cloison. ΔU se compose alors d'un terme positif ($\theta < 0$) et d'un terme négatif ($\varepsilon > 0$) ; mais la somme est positive, car le 1er terme l'emporte.

Pour l'hydrogène au contraire, on a constaté une élévation de température. ΔU se compose d'un terme négatif ($\theta > 0$) et d'un terme positif ($\varepsilon < 0$), mais le 2e l'emporte, de sorte que la somme est encore positive (mais très petite).

Ainsi la loi de Joule n'est qu'approximative : tous les gaz s'en écartent dans le même sens, leur énergie augmente quand leur pression diminue.

Voici maintenant les résultats numériques. Comme θ est sensiblement proportionnel à la chute de pression $p_1 - p_2$ pour une même température, on calcule le

coefficient constant : $M = \frac{-\theta}{p_1 - p_2}$.

On a trouvé les valeurs suivantes :

Pour l'air, de 17°	à 20° :	$0,258 \times 10^{-6}$.
	à 91°,5 :	$0,203 \times 10^{-6}$.
Pour CO^2	à 20° :	$1,136 \times 10^{-6}$.
	à 91°,5 :	$0,694 \times 10^{-6}$

On voit que l'abaissement de température θ diminue quand la température s'élève, c.à.d. quand le gaz s'éloigne du point de liquéfaction ; et cela d'autant plus que le gaz est moins parfait.

On a encore calculé le rapport de la variation d'énergie dU_T au travail effectué par le gaz, pdv : rapport qui serait nul si le gaz obéissait à la loi de Joule. On a trouvé les valeurs suivantes pour $K = \frac{dU_T}{pdv}$:

Pour l'hydrogène	à toutes les températures	$\frac{1}{1250}$
Pour l'air	à toutes les températures	$\frac{1}{500}$
Pour CO^2	à 20° :	$\frac{1}{125}$
	à 91°,5 :	$\frac{1}{650}$

On voit encore ici que la variation d'énergie diminue quand la température s'élève. En résumé, un gaz suit d'autant plus exactement la loi de Joule qu'il est plus éloigné de son point de liquéfaction.

La connaissance du coefficient K permet de calculer

la variation d'énergie d'un gaz à température et à volume variables. Si le gaz passe de t à $t+dt$ à volume constant, sa variation d'énergie est:

$$dU_v = Jc\,dt$$

Si, à température constante, il passe de v à $v+dv$:

$$dU_T = K\,p\,dv$$

On a pour la transformation totale l'équation:

$$J\,dQ = dU + p\,dv = Jc\,dt + (K+1)\,p\,dv$$

ou:
$$dQ = c\,dt + \frac{1+K}{J}\,p\,dv \qquad (1)$$

Comparons à la formule:

$$dq = c\,dt + l\,dv,$$

il vient:
$$l = \frac{1+K}{J}\,p$$

Si $K=0$, on retrouve: $l = \frac{p}{J}$

conformément à la loi de Joule

16e leçon

Cas particuliers. Applications de la formule précédente (1)

Dans une transformation à pression constante, on a:

$$dQ = C\,dt$$ d'où:

$$C\,dt = c\,dt + \frac{1+K}{J}\,p\,dv$$

$$(C-c) = \frac{1+K}{J}\,p\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$$

Pour calculer $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$, servons-nous de la formule qui donne la masse d'un gaz:
$$m = \frac{a\,p\,v\,\delta}{1+\alpha t}$$

Comme nous considérons l'unité de masse du gaz, on a:

$$\frac{apv\delta}{1+\alpha t} = 1, \qquad \text{d'où}: \qquad v = \frac{1+\alpha t}{ap\delta}$$

Par conséquent :

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{\alpha}{ap\delta} - \frac{1+\alpha t}{ap\delta^2}\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_p = \frac{\alpha}{ap\delta}\left[1 - \frac{1+\alpha t}{\alpha\delta}\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_p\right]$$

Il vient :

$$C - c = \frac{1+K}{J}\cdot\frac{\alpha}{a\delta}\left[1 - \frac{1+\alpha t}{\alpha\delta}\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_p\right]$$

ou :

$$JC\delta\left(1 - \frac{c}{C}\right) = \frac{\alpha}{a}(1+K)\left[1 - \frac{1+\alpha t}{\alpha\delta}\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_p\right]$$

Cette relation ne contient que des constantes toutes connues par l'expérience. On s'en est servi pour déterminer J ; mais aujourd'hui que J est connu avec plus de précision que $\frac{C}{c}$, on s'en sert pour calculer ce rapport. On a pour l'hydrogène : $\delta = 1$, $\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_p = 0$, et pour beaucoup d'autres gaz, on a sensiblement :

$$\left(\frac{d\delta}{dt}\right)_p = 0.$$

Si l'on fait le calcul de $\frac{C}{c}$ au moyen des valeurs de K obtenues par Joule et Thomson, on trouve pour l'air : $\frac{C}{c}$ 1,411. et pour l'hydrogène : 1,411. C'est là une des déterminations les plus précises de $\frac{C}{c}$. Pour un gaz tel que l'on ait : $K = 0$, $\frac{d\delta}{dt} = 0$, la relation précédente se réduit à :

$$JC\delta\left(1 - \frac{c}{C}\right) = \frac{\alpha}{a}.$$

On entend par gaz parfait un gaz qui obéit aux lois de Mariotte et de Joule. Nous allons démontrer qu'un

gaz ~~parfait~~ qui obéit à la loi de Joule obéit aussi à la loi de Charles.
Pour ~~un tel~~ l'unité de masse gaz on a, à température constante (p. 151):

$$dU = (Jl - p)\, dv$$

et puisqu'il obéit à la loi de Joule: $\left(\frac{dU}{dv}\right)_T = 0$,
car l'énergie du gaz ne varie pas à température constante.
Par conséquent: $Jl - p = 0$, $\quad l = \frac{p}{J}$.
Or, d'après la formule de Clapeyron:

$$l = \frac{T}{J}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$$

On doit donc avoir:

$$p = T\frac{dp}{dt} \qquad \text{ou} \qquad \frac{dp}{p} = \frac{dt}{T}$$

Intégrons ~~entre~~ à partir de la température T_0 de la glace fondante:

$$L\frac{p}{p_0} = L\frac{T}{T_0} \qquad p = p_0\frac{T}{T_0}$$

Or: $T = T_0 + t = \frac{1}{\alpha} + t = 273 + t$.
Il vient:

$$p = p_0\frac{273+t}{273} = p_0(1+\alpha t)$$

formule de la loi de Charles: α est le coefficient d'augmentation de la pression à volume constant.

Autre conséquence de la loi de Joule. La chaleur spécifique à volume constant, c, ne dépend que de la température du gaz et non de son volume ni de sa pression.
En effet, appliquons le principe de l'entropie à l'unité de masse du gaz:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c}{T}dt + \frac{l}{T}dv$$

C'est une différentielle exacte:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{1}{T}\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{l}{T^2} \qquad \frac{\partial c}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{l}{T}$$

Or on a : $\frac{l}{T} = \frac{1}{J}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$

Par suite :

$$\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_v = \frac{1}{J}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v + \frac{T}{J}\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v$$

Il vient :

$$\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{T}{J}\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v$$

Or puisque le gaz obéit à la loi de Joule

$$p = \frac{p_0}{T_0} T$$

p étant une fonction linéaire de la température,

$\frac{d^2p}{dt^2} = 0$. Donc $\frac{\partial c}{\partial v} = 0$. c. q. f. d.

Supposons maintenant que le gaz obéit à la loi de Mariotte : soit β son coefficient de dilatation à ~~volume~~ pression constante : on a : $v = v_0(1+\beta t)$

On ~~x~~ va démontrer que : $\alpha = \beta$.

En effet, ~~soit~~ prenons une masse de gaz qui à 0° occupe le volume v_0 sous la pression p_0. Élevons-la à la température t en laissant sa pression constante : son volume sera : $v = v_0(1+\beta t)$

D'autre part, en partant du même état initial, élevons-la à la même température t en laissant son volume constant, sa pression deviendra : $p = p_0(1+\alpha t)$

Appliquons la loi de Mariotte : $p_0 v = v_0 p$

ou : $p_0 v_0 (1+\beta t) = v_0 p_0 (1+\alpha t)$

d'où l'on conclut : $\alpha = \beta$.

On peut prouver que C est, pour une même température, indépendant de la pression et par conséquent du volume

$$dS = \frac{C}{T}\,dt + \frac{h}{T}\,dp$$

Formule de Clapeyron: $h = -\frac{T}{J}\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$

Ecrivons que dS est une différentielle exacte:

$$\frac{\partial C}{\partial p} = -\frac{T}{J}\left(\frac{d^2v}{dt^2}\right)_p$$

Or v est une fonction linéaire de t; donc sa dérivée seconde est nulle, et l'on a. $\frac{\partial C}{\partial p} = 0$.

Si C et c sont, pour une même température, indépendants de la pression et du volume, il en sera de même de $\frac{C}{c}$. Mais C et c peuvent dépendre de la température.

On a vu que pour les gaz qui obéissent aux lois de Joule et de Mariotte, on a: $JC\delta\left(1-\frac{c}{C}\right) = \frac{\alpha}{a}$

Comme le facteur $\left(1-\frac{c}{C}\right)$ est une constante, il s'ensuit que le produit $C\delta$ est aussi constant. On sait qu'il en est ~~ainsi~~ sensiblement pour les gaz de même atomicité (p. 35)

Vapeurs saturantes.

Quand un liquide est placé dans un espace vide et clos, il se vaporise partiellement et sa vapeur acquiert une pression maxima qui n'est fonction que de la température. Quand une vapeur a atteint cette pression (correspondant à la température où elle se trouve), on dit qu'elle est saturante.

Calculons la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une vapeur en la maintenant saturante. C' étant la chaleur spécifique de la vapeur à pression constante, on a :
$$dQ' = C'dt + h'dp$$
ou :
$$\frac{dQ'}{dt} = C' + h\frac{dp}{dt}$$
Posons :
$$\frac{dQ'}{dt} = m',$$
chaleur spécifique de la vapeur à pression saturante.
C' et $\frac{dp}{dt}$ sont positifs, mais h est négatif, car :
$$h = -\frac{T}{J}\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$$
de sorte que m' peut être positif ou négatif. Si $m' > 0$, il faut fournir de la chaleur à la vapeur pour élever sa température en la maintenant saturante ; si $m' < 0$, il faut lui en retirer : ceci semble paradoxal, mais il faut remarquer que la compression dégage de la chaleur qu'il faut retirer si l'on veut maintenir la vapeur saturante.

Evaluons maintenant la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'unité de masse du liquide, en maintenant au-dessus du liquide la pression de la vapeur saturante :
$$dQ = Cdt + hdp$$
ou :
$$\frac{dQ}{dt} = C + h\frac{dp}{dt}$$
Posons :
$$\frac{dQ'}{dt} = m,$$
chaleur spécifique du liquide quand la vapeur reste saturante

Les liquides ayant une faible dilatation, $\frac{dv}{dt}$ est très petit, donc h est très faible : de sorte que $\underline{m}$ est sensiblement égal à C ; et comme C est bien connu, il s'ensuit que $\underline{m}$ est bien connu aussi. Au contraire, $\underline{m'}$ est mal connu car il est malaisé de déterminer la chaleur spécifique à volume constant d'une vapeur près de son point de liquéfaction.

Pour calculer m', considérons l'unité de masse du mélange d'un liquide et de sa vapeur. Soit x la masse de la vapeur ; celle du liquide sera $(1-x)$. Élevons la température du mélange de dt, en maintenant la vapeur saturante, c.à.d. sans qu'il y ait ni vaporisation ni condensation. Il faudra fournir à la vapeur la quantité de chaleur : $m'x\,dt$, et au liquide la quantité de chaleur : $m(1-x)\,dt$, au total :

$$m'x\,dt + m(1-x)\,dt.$$

Faisons maintenant vaporiser une masse $\underline{dx}$ de liquide : si λ est la chaleur latente de vaporisation (pour une masse 1), il faudra fournir la quantité de chaleur λdx. Ainsi la quantité de chaleur dQ nécessaire pour faire passer la température de T à $T+dt$ et la masse de vapeur de x à $x+dx$ est :

$$dQ = m'x\,dt + m(1-x)\,dt + \lambda\,dx$$

L'état du mélange est bien déterminé par les deux variables

t et x; formons la différentielle de l'entropie :

$$dS = \frac{m'x + m(1-x)}{T} dt + \frac{\lambda}{T} dx$$

Exprimons le principe de l'entropie :

$$\frac{m'-m}{T} = \frac{1}{T}\frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda}{T^2}.$$

ou :

$$m' - m = \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda}{T}.$$

Cette formule permet de calculer m', m étant connu, et λ étant une fonction de T déterminée avec soin par les expériences de Regnault. Résultats numériques :

Eau :		Ether :	
Température	m'	Température	m'
58°,21	−1,398	0°	+0,116
77°,49	−1,263	40°	+0,120
92°,66	−1,206	80°	+0,128
117°,17	−1,017	120°	+0,133
131°,78	−0,901		
144°,74	−0,807	Sulfure de carbone :	
Benzine :		0°	−0,184
0°	−0,155	40°	−0,171
70°	−0,038	80°	−0,164
140°	+0,048	120°	−0,163
210°	+0,115	160°	−0,157

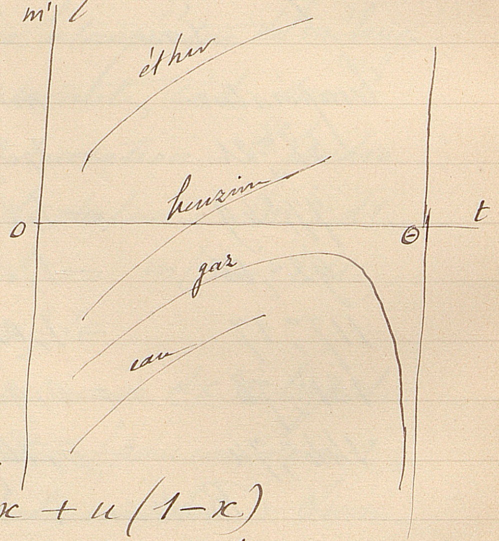
On voit que pour la benzine m' change de signe entre

70° et 140°; on trouve les températures d'inversion suivantes:

Benzine	118°	
Chloroforme	121°	
Chlorure de carbone	127°	($m' = 0$)
Alcool	135°	
Acétone	200°	

M. Mathias a étudié la chaleur latente des vapeurs de gaz liquéfiés et a montré que m' tend vers $-\infty$ quand la température tend vers le point critique Θ.

C'est du signe de m' que dépendent les phénomènes de saturation ou de surchauffe qui se produisent dans une détente adiabatique.



Considérons l'unité de masse du mélange pendant la détente. Soit u le volume spécifique du liquide et u' celui de la vapeur. Le volume total du mélange est: $v = u'x + u(1-x)$

$$dv = (u'-u)\,dx + x\frac{du'}{dT}dt + (1-x)\frac{du}{dT}dt$$

Supposons que la masse du liquide soit infiniment petite:

$$dv = (u'-u)\,dx + \frac{du'}{dT}dt \qquad (1)$$

La transformation étant adiabatique, on a:

$$m'x\,dt + m(1-x)\,dt + \lambda\,dx = 0$$

Dans l'hypothèse où $x = 1$, on a simplement :

$$m' dt + \lambda dx = 0 \qquad (2)$$

Tirons dt de l'équation (2) et portons-le dans (1) :

$$dv = (u' - u) dx - \frac{du'}{dt} \cdot \frac{\lambda}{m'} \cdot dx$$

d'où :

$$\frac{dx}{dv} = \frac{m'}{m'(u'-u) - \lambda \frac{du'}{dt}}$$

Discussion. 1er cas : $\frac{dx}{dv} > 0$.

Si le volume augmente (détente adiabatique) x augmente ; la quantité infiniment petite de liquide se vaporise, et il y a surchauffe.

Si le volume diminue, x diminue aussi, il y a alors condensation.

2e cas : $\frac{dx}{dv} < 0$.

Si le volume augmente, il y a condensation ($dx < 0$.)

Si le volume diminue, il y a surchauffe ($dx > 0$.)

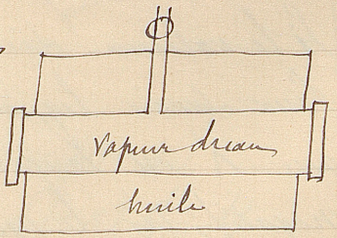
Pour savoir lequel des deux cas a lieu, remarquons que λ est toujours positif et que $\frac{du'}{dt}$ est toujours négatif, car le volume spécifique d'une vapeur saturante diminue quand la température s'élève : donc $-\lambda \frac{du'}{dt} > 0$.

D'autre part, $(u' - u)$ est toujours positif ; tout dépend donc du signe de m'.

1° Si $m' > 0$, le numérateur et le dénominateur sont positifs ;

on a donc : $\frac{dx}{dv} > 0$: c'est notamment le cas de l'éther.
2° Si $m' < 0$, comme pour l'eau, le numérateur est négatif, et le dénominateur ~~aussi~~ positif, en vertu des valeurs attribuées aux lettres, car il se trouve que $(u'-u)$ est très petit. On a donc : $\frac{dx}{dv} < 0$, c.à.d. qu'il y a surchauffe quand le volume diminue, et condensation quand il augmente.

Ce phénomène a été ignoré de Regnault, qui admit que pendant la détente il n'y a pas condensation de la vapeur. Par suite, il trouva pour la quantité de chaleur cédée au condenseur une valeur trop grande, et par suite un rendement bien inférieur au rendement réel. Hirn a montré l'erreur de Regnault : il a prouvé que la vapeur se condense partiellement pendant la détente, et que ce qui entre dans le condenseur est un mélange de vapeur et de liquide.



Expérience de Hirn : Un tube en métal fermé par 2 glaces épaisses contient un mélange d'eau et de vapeur ; on le chauffe à 120° dans un bain de huile. En ouvrant le robinet, on produit une détente brusque et l'on constate un brouillard indiquant la condensation partielle de la vapeur.

17e leçon

Les moteurs thermiques sont des machines qui transforment la chaleur en travail. On peut les diviser en trois catégories :

1° Les machines pourvues d'un foyer et d'un condenseur, de telle sorte que la matière agissante se conserve et sert indéfiniment ;

2° Les machines pourvues d'un foyer, mais non d'un condenseur ;

3° Les machines sans foyer, où la matière agissante est un mélange tonnant d'air (oxygène) et de gaz d'éclairage ou de vapeur de pétrole.

Ces derniers moteurs sont légers et peu encombrants, en raison de l'absence de chaudière et de combustible ; ils sont donc avantageux, pour produire un travail médiocre ; mais ils sont peu économiques, vu le prix du gaz et du pétrole.

Les machines de la 2e catégorie peuvent se ramener à celles de la 1e au point de vue du rendement. En effet, dans une machine à vapeur qui laisse échapper sa vapeur dans l'atmosphère, tout se passe comme si la vapeur se rendait dans un condenseur à 100 degrés, où la pression maxima serait d'une atmosphère

Les machines de la 1e catégorie sont à simple effet ou à double effet ; on sait que le rendement est le même dans les deux cas.

Supposons qu'une machine à vapeur ou à air fonctionne suivant un cycle de Carnot ; soit Θ_1 la température thermodynamique de la source chaude, Θ_2 celle de la source froide ; le rendement sera :

$$R = \frac{W}{Q_1} = \frac{J(Q_1 - Q_2)}{Q_1} = J\left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) = J\left(1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}\right)$$

En général, les machines à vapeur fonctionnent suivant des cycles différents ; pour évaluer leur rendement, on les compare à une machine de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures. On va démontrer que le rendement d'un moteur thermique quelconque est toujours inférieur à celui d'une machine de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures.

Appliquons au cycle décrit par le moteur considéré le théorème de Clausius : $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$
en distinguant les quantités de chaleur reçues $+dQ_1$ et les quantités de chaleur perdues $-dQ_2$:

$$\int \frac{dQ_1}{T} - \int \frac{dQ_2}{T} \leq 0 .$$

Soit Θ_1 la plus haute température des sources chaudes, Θ_2 la plus basse température des sources froides. Remplaçons T par Θ_1 dans la 1e intégrale, par Θ_2 dans la 2e ;

$$\int \frac{dQ_1}{\Theta_1} \leq \int \frac{dQ_1}{T} \qquad \int \frac{dQ_2}{\Theta_2} \geq \int \frac{dQ_2}{T}$$

donc on a à fortiori :

$$\int \frac{dQ_1}{\Theta_1} - \int \frac{dQ_2}{\Theta_2} \leq 0$$

On ne peut avoir le signe = que s'il y a une seule source chaude, de température Θ_1, et une seule source froide de température Θ_2 (comme ~~c.à.d.~~ dans le cas du cycle de Carnot.) On a alors ~~(en exceptant le cas~~

$$\int \frac{dQ_1}{\Theta_1} = \frac{Q_1}{\Theta_1} \qquad \int \frac{dQ_2}{\Theta_2} = \frac{Q_2}{\Theta_2}$$

Donc (en exceptant le cas du cycle de Carnot) :

$$\frac{Q_1}{\Theta_1} - \frac{Q_2}{\Theta_2} < 0 \qquad \text{d'où :} \quad \frac{Q_2}{Q_1} > \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

ou enfin :

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

ce qui prouve que le rendement est inférieur à celui du cycle de Carnot entre les mêmes températures.

Ainsi le rendement de la machine ~~maximum~~ de Carnot est le rendement maximum d'un moteur thermique fonctionnant entre 2 températures données.

Pourtant, certaines machines sont munies d'un régénérateur de chaleur. Soit par exemple une machine à air : l'air chaud, après avoir agi sur le piston, passe par un tuyau à parois non conductrices et y traverse des toiles métalliques ; il se refroidit en échauffant ces toiles ; supposons qu'il soit revenu à la température de l'air extérieur au moment

où il sort. L'air froid emprunté au dehors est appelé par le même tuyau : il s'échauffe en traversant les toiles métalliques et reprend en grande partie la chaleur cédée par l'air chaud qui vient de sortir ; il arrive donc déjà chaud et presque à la température voulue pour agir sur le piston. Il y a là un avantage évident : au lieu de perdre la chaleur de l'air qui vient de travailler, on l'emploie à chauffer l'air qui va travailler, et l'on économise le combustible correspondant à cet échauffement. Soit q la chaleur fournie par le régénérateur, et Q_1 celle que fournit le foyer ; le rendement est, comme toujours :

$$R = \frac{W}{q + Q_1}$$

mais comme ~~Q_1~~ ~~seul~~ q est gratuit, et que Q_1 seul représente une dépense de combustible, on appelle coefficient économique de la machine le rapport :

$$\gamma = \frac{W}{Q_1}$$

On voit immédiatement que : $\gamma > R$

pour une machine à régénérateur. Pour une machine sans régénérateur, $q = 0$, et par suite : $\gamma = R$

C'est pourquoi l'on confond souvent les deux termes « rendement » et « coefficient économique ». On peut donc se demander si une machine à régénérateur ne pourrait pas avoir un coefficient économique supérieur au

rendement d'une machine de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures. On va prouver que cela est impossible.

Soit q' la quantité de chaleur cédée au régénérateur, et Q_2 celle que l'air cède ~~aux~~ à la source froide après avoir agi. Le travail fourni par la machine est :

$$W = J(Q_1 + q - Q_2 - q')$$

Or, quand le régime permanent est établi, le régénérateur a atteint une température stationnaire ; comme il ne gagne ni ne perd de chaleur, on a alors : $q = q'$,

par suite : $$W = J(Q_1 - Q_2)$$

et : $$\gamma = J\left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right)$$

Supposons que γ soit supérieur au rendement d'une machine de Carnot fonctionnant entre les températures extrêmes Θ_1 et Θ_2 de la machine considérée. Celle-ci peut céder de la chaleur à des sources froides dont la température soit supérieure à Θ_2. Supposons que ~~ces~~ les quantités de chaleur passent par conductibilité dans la source la plus froide, de sorte qu'il n'y ait plus qu'une seule source froide B, à la température Θ_2 : Q_2 sera la quantité de chaleur cédée à cette source. Soient Q'_1, Q'_2 les quantités de chaleur mises en jeu par la machine de Carnot avec ses 2 sources. Nous

pouvons lui donner B pour source froide (tempér. Θ_2); on peut la régler de telle sorte que: $Q'_2 = Q_2$.
D'autre part, on peut ~~lui donner~~ s'arranger de manière qu'elle ait la même période que la 1e machine.
Puisque, par hypothèse, $\gamma > R$, il en résulte:

$$\frac{Q_2}{Q_1} < \frac{Q_2}{Q'_1} \qquad \text{ou:} \qquad Q_1 > Q'_1$$

Donc: $$J(Q_1 - Q_2) > J(Q'_1 - Q_2)$$

ou: $$W > W'.$$

Supposons maintenant que la machine de Carnot marche à rebours; elle prendra Q_2 à la source froide et cèdera Q_1 à la source chaude par chaque période. Pour cela, il faudra lui fournir le travail W'. On pourra l'emprunter à la 1e machine, puisqu'elle produit un travail W supérieur. Considérons l'ensemble des 2 machines comme une seule machine thermique: elle fournira un travail positif $(W - W' > 0)$ et ne cèdera de chaleur à aucune source, ce qui est contraire au principe de Carnot. L'hypothèse est donc réfutée par l'absurde.

Toutefois, si le coefficient économique d'une machine à régénérateur ne peut ~~être~~ jamais être supérieur au rendement de la machine de Carnot correspondante, il peut ~~lui~~ être égal dans les conditions suivantes:

1° Si la machine fonctionne d'une manière réversible ;
2° Si elle ne prend de la chaleur qu'à une seule source à température constante, et n'en cède qu'à une seule source à température constante ;
3° Si, la matière agissante passe de T à $T+dT$ en traversant le régénérateur et prend la quantité de chaleur $a\,dT$, et si, dans la phase inverse, elle passe de $T+dT$ à T et perd la même quantité de chaleur $a\,dT$ (la chaleur spécifique a étant la même)

On va prouver que ces conditions sont suffisantes.
En premier lieu, la machine décrivant un cycle réversible, on a pour une période entière :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

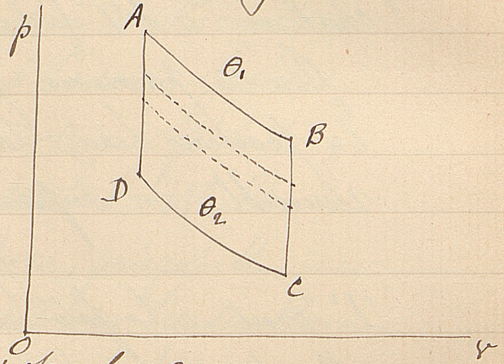
T étant à la fois la température du corps agissant et celle des sources (en vertu même de la réversibilité.)
De cela et de la 2e condition il résulte que le cycle se compose de 4 phases : dans la 1e, le corps agissant prend à la source chaude Q_1 à la température θ_1 : $\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{\theta_1}$.
Dans la 2e, il cède au régénérateur une quantité de chaleur qui donne lieu à l'intégrale : $\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{a\,dT}{T}$
Dans la 3e (source froide), $\int \frac{dQ}{T} = -\frac{Q_2}{\theta_2}$
Dans la 4e (régénérateur), $\int_{\theta_2}^{\theta_1} \frac{a\,dT}{T}$.
Les 2 intégrales $\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{a\,dT}{T}$ et $\int_{\theta_2}^{\theta_1} \frac{a\,dT}{T}$ se détruisent. Il reste :
(a étant le même)

$$\frac{Q_1}{\theta_1} - \frac{Q_2}{\theta_2} = 0 \qquad \text{d'où :} \qquad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

et par suite :

$$J\left(1-\frac{Q_2}{Q_1}\right) = J\left(1-\frac{\theta_2}{\theta_1}\right) \qquad \text{ou} \qquad \gamma = R.$$

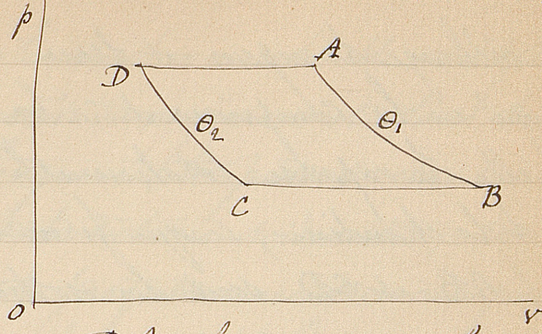
Des exemples de machines à régénérateur remplissant les 3 conditions énoncées, et ayant par conséquent un coefficient économique égal au rendement maximum, sont fournis par les machines à air de Stirling (1818) et d'Ericson (1850.)



Dans le cycle de Stirling, l'air est poussé dans le régénérateur par une pompe auxiliaire qui laisse son volume constant. On voit immédiatement que les 2 premières conditions sont satisfaites ; reste à vérifier la 3e.

Quand le gaz parcourt DA, il prend au régénérateur la quantité de chaleur $mc\,dT$; quand il parcourt BC, il lui cède la quantité de chaleur $mc'dT$ pendant la même phase infinitésimale (entre 2 isothermes infiniment voisines) c et c' étant ses chaleurs spécifiques à volume constant ~~aux températures~~ correspondant aux deux valeurs du volume.

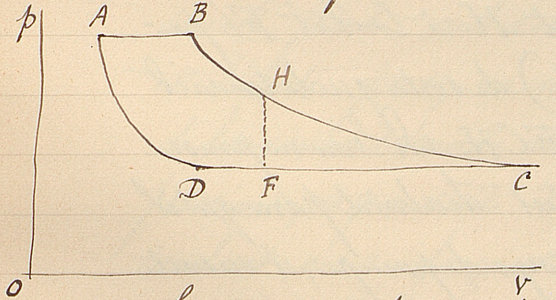
Or si le gaz obéit à la loi de Joule, on a : $c = c'$ (p. 164) ; c'est sensiblement le cas pour l'air ; la 3e condition est donc



remplie.

Dans le cycle d'Ericson, l'air passe dans le régénérateur à pression constante, et non à volume constant. Suivant DA, le gaz gagne la quantité de chaleur $m\,C\,dT$; suivant BC, il perd la quantité de chaleur $m\,C'\,dT$, C et C' étant ses chaleurs spécifiques à pression constante. Or si le gaz obéit à la loi de Mariotte, on a: $C = C'$ (p. 166)
C'est sensiblement le cas pour l'air; la 3e condition est donc encore remplie.

Théoriquement, la machine à vapeur paraît décrire un cycle ~~analogue~~ de Carnot: la vapeur est admise à la pression de la chaudière de A en B; puis elle se détend suivant l'adiabatique BC jusqu'à ce qu'elle ait atteint



la pression du condenseur et par suite la température (~~qui~~ dont la pression est fonction, la vapeur étant saturante.) Le piston refoulant alors la vapeur dans le condenseur, elle s'y condense à pression constante. Il faut supposer que la pompe alimentaire puise dans le condenseur un

mélange de vapeur et d'eau dans une proportion telle qu'en le comprimant à la pression de la chaudière elle se vaporise totalement et s'élève à la température de la chaudière, ce qui ferme le cycle par l'adiabatique DA. (AB et CD sont des isothermes correspondant à des pressions constantes, parce que la vapeur saturante se trouve en présence de l'eau. La quantité qui se vaporise suivant AB est égale à celle qui se condense suivant CD.)

Pratiquement, les choses ne se passent pas ainsi. La pompe alimentaire ne puise que de l'eau froide, et l'injecte froide (sans compression sensible) dans la chaudière. De plus, la détente n'aboutit jamais à la pression et à la température du condenseur; ~~il y a~~ la vapeur passe subitement de l'état H à l'état F (par une transformation irréversible) de sorte que le travail perdu est représenté par l'aire FCH. Si l'on ne pousse pas la détente jusqu'au bout, c'est d'abord parce qu'il faudrait de très longs ~~cylindres~~ corps de pompe, et ensuite parce que, la différence des pressions de chaque côté du piston (HF) devenant bientôt faible, la force motrice serait trop petite pendant une grande fraction de la course du piston, ce qui affaiblirait la machine.

On remédie à ce double inconvénient et l'on utilise

mieux la détente dans les machines à double ou triple expansion. La vapeur agit successivement dans des cylindres de même longueur (les pistons étant liés au même arbre) et de sections croissantes, de sorte qu'elle s'y détend progressivement en occupant des volumes de plus en plus grands. On se rapproche ainsi du cycle de Carnot et par suite du rendement maximum.

Le rendement théorique (du cycle de Carnot) est d'autant plus grand que la température de la source chaude est plus élevée et celle de la source froide plus basse. Ce qui limite le rendement réel, c'est que, d'une part, on ne peut abaisser la température de la source froide au dessous de celle du milieu ambiant, et d'autre part, on ne peut ~~augmenter~~ élever la température de la source chaude sans augmenter de beaucoup la pression, et par suite les chances d'explosion ; on serait conduit en renforçant les chaudières, à alourdir la machine. On ne peut guère dépasser la température de 190°, qui correspond à 13 atmosphères. La machine du Jemmapes, qui fonctionne dans ces conditions, et donne à la vapeur une expansion de 19,2 fois son volume primitif, a pour rendement ($\frac{R}{J}$ homogène) 0,2, alors que

le rendement maximum (théorique) est 0,38.

On évalue autrement le rendement d'une machine dans l'industrie, en indiquant le poids de charbon brûlé qui correspond à un travail d'un cheval pendant une heure (On compte que 30 p. 100 environ de la chaleur de combustion sont perdus par la cheminée, la conductibilité, le rayonnement, etc.) Par exemple, une machine de 4 chevaux, à un seul cylindre, consomme 4000 grammes par cheval-heure; tandis qu'une machine de 1000 chevaux, à triple expansion, ne consomme que 700 grammes. Celle du Jemmapes consomme 618 grammes seulement par cheval-heure.

On peut se demander s'il n'y aurait pas avantage à employer des machines à air, et pourquoi l'on n'en emploie pas. Pour obtenir le même travail, il faut que la matière agissante absorbe la même quantité de chaleur. Or l'eau, dans la machine à vapeur, absorbe beaucoup de chaleur sous un faible volume de vapeur, à cause de sa grande chaleur latente de vaporisation. Pour absorber la même quantité de chaleur, il faudrait un volume énorme d'air, par suite, de grands réservoirs et de grands cylindres, ce qui rendrait les machines à air coûteuses et encombrantes.

On sait que les machines thermiques fonctionnant à rebours prennent de la chaleur à leur source froide et en cèdent à leur source chaude; elles tendent donc à augmenter la différence de température de leurs sources, en consommant du travail. Elles peuvent être employées comme réfrigérantes ou comme réchauffantes.

Par exemple, dans la machine réfrigérante de M. Pictet, une pompe aspirante et foulante vaporise d'un côté l'acide sulfureux, ce qui le refroidit, et comprime de l'autre côté la vapeur, qui se liquéfie en s'échauffant. C'est une machine à vapeur d'acide sulfureux, fonctionnant à rebours.

Lord Kelvin a trouvé qu'il serait avantageux de se chauffer mécaniquement, c.à.d. au moyen de machines thermiques fonctionnant à rebours. On a en effet pour une machine de Carnot la relation :

$$\frac{W}{Q_1} = J\,\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Si on la fait fonctionner à rebours, en dépensant le travail W on produira la quantité de chaleur Q_1.

Par exemple, si l'on emploie des calorifères à eau chauffant l'eau par circulation, on réchauffera cette eau en consommant le travail : $W = JQ_1\,\frac{T_1 - T_2}{T_1}$

Supposons qu'on produise ce travail au moyen d'une machine à vapeur fonctionnant dans le sens direct entre les températures Θ_1 et Θ_2 ; il faudra lui fournir la quantité de chaleur q :

$$W = Jq\,\frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1}$$

et l'on trouve la relation :

$$\frac{q}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{\Theta_1 - \Theta_2} \cdot \frac{\Theta_1}{T_1}$$

Si l'on prend T_1 correspondant à 20°C, T_2 à 10°, Θ_1 à 190° et Θ_2 à 40°, on trouve : $\frac{q}{Q_1} < \frac{1}{9}$.
Ainsi il faudrait dépenser 9 fois moins de combustible pour produire la même quantité de chaleur (avec ~~un~~ le rendement théorique.) Même avec les rendements industriels (qui vont du tiers à la moitié du rendement maximum) il y aurait avantage à employer ce mode de chauffage, si le prix de 2 machines et leur entretien ne compensaient ~~la dépense~~ l'économie de combustible.

L'industrie moderne gaspille des quantités énormes d'énergie qu'il a fallu des siècles pour amasser (dans la houille, le pétrole, etc.) Il arrivera fatalement un jour où ces réserves d'énergie seront épuisées. Alors, au lieu de produire du travail au moyen de la chaleur, il faudra produire de la chaleur au moyen du travail, en utilisant

par exemple les chutes d'eau, les marées, etc. La formule:

$$W = JQ\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

montre que, pour une quantité de chaleur Q à produire, le travail W est d'autant plus petit que les températures T_1 et T_2 sont plus voisines, et peut devenir beaucoup plus petit que son équivalent calorifique JQ. Il y aura donc avantage à se servir de machines thermiques fonctionnant à rebours.

18e leçon
Capillarité.

On sait que la surface libre d'un liquide en équilibre dans un vase, plane au milieu, se recourbe le long des parois, soit en haut (eau) soit en bas (mercure).
On sait aussi que dans deux vases communicants dont l'un est très étroit, le niveau du liquide en équilibre n'est pas le même : il est ou plus haut (eau) ou plus bas (mercure) dans le tube étroit que dans le vase large. Ces phénomènes se présentant surtout dans les tubes dits capillaires, ont reçu le nom de capillarité.
Ils constituent une exception aux lois générales de l'Hydrostatique. Rappelons le principe de ces lois. Tandis qu'il faut faire un effort souvent énorme pour diminuer le volume d'un liquide, il ne faut presque aucune force pour changer sa forme. On peut donc, par approximation et par abstraction, admettre que le travail nécessaire pour déformer un liquide est nul. De cette hypothèse peuvent se déduire toutes les lois de l'Hydrostatique. Peut-être ce travail, que l'on considère comme négligeable, n'est-il pas nul, et dans ce cas, il permet d'expliquer tous les phénomènes capillaires.
Une baguette de verre plongée dans l'eau emporte ~~avec~~ une

goutte d'eau suspendue au bout. Pour vaincre l'action de la pesanteur sur la goutte d'eau il faut qu'il y ait une attraction du verre et de l'eau. Cette attraction ne s'exerce qu'à une distance imperceptible, car on peut approcher tant qu'on voudra la baguette de la surface de l'eau sans que l'eau la mouille. Par suite, la goutte ne peut être soutenue tout entière par l'attraction du verre seul; celle-ci ne s'exerce que sur les parties supérieures en contact avec le verre, et il faut admettre que celles-ci attirent à leur tour les parties voisines, de sorte que la plus grande partie de la goutte est soutenue par l'attraction de l'eau sur l'eau. Il en résulte que pour faire tomber la goutte d'eau ou plutôt une partie de la goutte d'eau, c.à.d. la séparer en deux (ce qui augmenterait sa surface) il faut une force supérieure à son poids, et par conséquent un certain travail. Or c'est là une simple déformation: on voit donc que certaines déformations d'un liquide exigent un travail notable.

Ce phénomène ne se produit pas entre tous les liquides et tous les solides: par exemple, le mercure ne mouille pas le verre, en ce sens qu'une baguette de verre plongée dans le mercure n'en ramène aucune parcelle. Néanmoins,

il y a attraction entre le verre et le mercure : soit une plaque de verre suspendue au plateau d'une balance ; on l'équilibre en mettant 50 grammes dans l'autre plateau. On l'amène alors en contact avec la surface du mercure ; pour bien détacher, il faut ajouter 70 grammes dans l'autre plateau. Telle est l'attraction qu'exerce le mercure sur la plaque de verre.

L'attraction ne s'exerce qu'à une très petite distance ; aussi la constate-t-on rarement entre les solides. En effet, deux surfaces rugueuses ne se touchent qu'~~entre trois~~ en points : l'attraction qui s'exerce en ces points est insensible. Mais si deux surfaces sont bien planes, de manière à avoir de nombreux points de contact, elles seront fortement adhérentes ; telles sont 2 plaques de verre bien polies et appliquées en glissant l'une sur l'autre ; il faut un effort notable pour les séparer normalement. Leur adhérence ne doit pas être attribuée à la pression atmosphérique, car elle a encore lieu dans le vide. (La colle a justement pour effet de combler les pores des surfaces rugueuses et d'assurer, en se solidifiant, leur adhérence parfaite.)

Nous venons de constater que les solides attirent les liquides et s'attirent entre eux. Les liquides attirent

aussi les gaz : c'est ce que prouvent les trompes, où les gouttes de liquide (eau ou mercure) entraînent les particules de gaz qui sont en contact avec elles.

Les solides attirent aussi les gaz : on sait combien il est difficile de dépouiller un solide des bulles gazeuses qui y adhèrent quand on le plonge dans un liquide, surtout quand il est rugueux et poreux, c. à d. quand il a une grande surface par rapport à son volume.

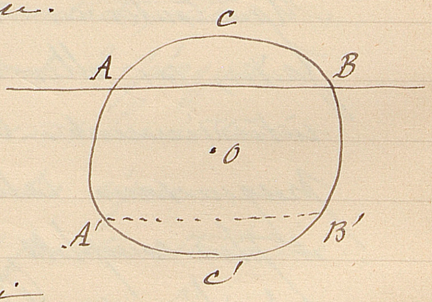
C'est par ces attractions superficielles qu'on explique les phénomènes capillaires. La théorie mathématique en a été faite par Laplace, puis par Gauss et par Poisson. Mais toutes ces théories mathématiques sont imparfaites car elles négligent les actions calorifiques qui interviennent. On peut arriver aux mêmes résultats presque sans calcul, et même à des résultats plus exacts et plus complets, en tenant compte des phénomènes calorifiques. Dans cette théorie purement physique, nous ne considérons pas des molécules (ce qui est une hypothèse chimique n'ayant rien à faire ici) mais des particules, c. à d. des éléments de matière imperceptibles et assez petits pour pouvoir être réduits à des points matériels (être finis par leurs 3 coordonnées.)

Nous partons de cette hypothèse que les forces attractives sont très petites et s'exercent à une très petite distance.

Etant donné une particule O, toutes les particules sur lesquelles elle exerce une attraction sont contenues dans une sphère de centre O, qu'on appellera sa <u>sphère d'action</u>, et de rayon très petit, qu'on nommera son <u>rayon d'action</u>.

Considérons maintenant la surface libre d'un liquide en contact avec un autre corps. Soit une particule O du liquide située à une distance de la surface supérieure à son rayon d'action r : sa sphère d'action étant tout entière dans le liquide, la résultante des attractions qu'elle subit est nulle, par raison de symétrie.

Soit à présent une particule O située à une distance de la surface inférieure à r ; la sphère d'action ne sera plus homogène, et la calotte ACB extérieure au liquide n'exercera pas la même action



que la calotte symétrique A'C'B' intérieure au liquide. La résultante des actions subies par la particule O sera la somme algébrique, c à d la différence des actions des 2 calottes, et sera dirigée, par raison de symétrie perpendiculairement au plan AB (Dans le cas où la

surface est courbe, la sphère d'action est si petite que la portion de surface AB qu'elle intercepte est assimilable à un plan : la ~~for~~ résultante est alors normale à la surface du liquide.) Deux cas peuvent se présenter, suivant le sens de cette résultante.

Dans le cas où la résultante est dirigée vers le dehors, si le corps extérieur en contact avec le liquide est un solide, rien ne se produit ; mais si c'est un fluide, la particule sera entraînée vers lui, et alors les 2 fluides se mélangeront : il y aura diffusion.

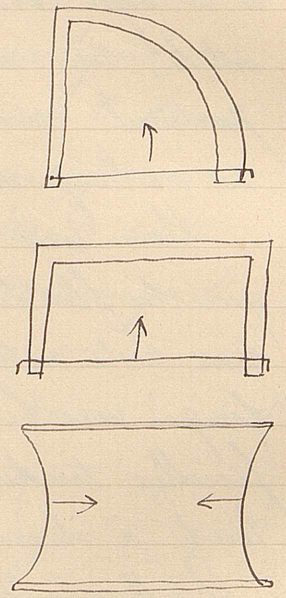
Mais nous n'étudions, dans la théorie de la capillarité, que des fluides non miscibles, dont la surface de séparation reste nette. Dans ce cas la résultante doit être dirigée vers l'intérieur du liquide. Les particules superficielles tendent à rentrer, et par suite la surface libre tend à diminuer.

Quelles sont les forces antagonistes qui maintiennent la surface en équilibre ? Il y a d'abord la pesanteur, puis l'attraction des parois sur le liquide, enfin les forces intérieures qui résistent à la compression du liquide. On peut supprimer les 2 premières en mettant en suspension une masse d'huile au sein d'un mélange d'eau et d'alcool de même densité ; la masse en équilibre

prend la forme sphérique ; or c'est celle qui, pour un volume donné, correspond à la surface minima.

Autre expérience. Un entonnoir, préalablement mouillé à l'intérieur, est fermé par une lame d'eau de savon. Cette lame remonte de l'ouverture au fond de l'entonnoir, comme si elle tendait à occuper le moins de surface possible.

De même, quand une lame d'eau de savon est tendue sur un contour déformable, elle le rétrécit autant que possible. Dans un secteur dont un rayon est mobile, elle fait fermer l'angle des 2 rayons. Dans un rectangle dont un côté est mobile, elle rapproche ce côté du côté opposé. Dans un trapèze dont les bases sont rigides et les côtés flexibles, elle rend ces côtés concaves en rapprochant les bases.



Voici encore une conséquence du même fait. Quand un vase à parois verticales contient un liquide, la pression du liquide tend à renverser les parois en dehors. Mais d'autre part la tension superficielle du liquide tire les parois en dedans : si la hauteur du liquide est suffisamment petite, cet effet (qui ne dépend que de la surface) l'emportera sur celui

de la pression (qui dépend de la hauteur.) C'est ce qu'on vérifie en versant de l'eau dans une feuille de papier mince dont les bords sont pliés et relevés : ils se rabattent à l'intérieur (expérience de Van der Mensbrugghe.)

Ainsi, pour étendre une surface liquide, il faut effectuer un certain travail, contraire à celui des forces d'attraction. Ce travail, étant proportionnel au nombre de particules (supposées égales) qu'on amène ainsi de l'intérieur à la surface, est proportionnel à l'augmentation de cette surface ; écrivons donc :

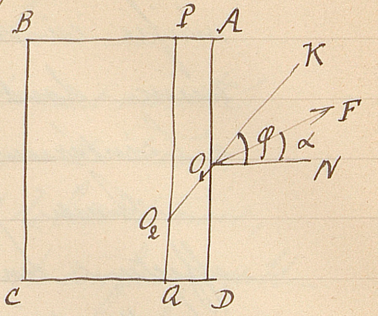
$$W = A \Delta S$$

Le coefficient A est constant pour un même liquide en présence d'un même fluide et dans les mêmes conditions physiques : on le nomme <u>constante capillaire</u>. Les dimensions de la constante capillaire sont :

$$\frac{[W]}{[S]} = \frac{M L^2 T^{-2}}{L^2} = M T^{-2}.$$

Proposons-nous d'évaluer la traction exercée par la surface libre d'un liquide sur un élément linéaire de la paroi qu'il mouille. Pour cela considérons le rectangle rigide ABCD fermé par le pont mobile PQ et rempli par une lame d'eau. Supposons que le pont soit en équilibre sous l'action d'une force F appliquée

en son milieu O_1. Soit α l'angle de cette force avec la normale O_1N. Considérons un déplacement du pont PQ parallèlement à lui-même suivant O_1K, faisant l'angle φ avec O_1N. Soit O_1O_2 le déplacement du point O_1. Le travail de la force F (pour un déplacement infiniment lent n'engendrant aucune force vive) est : $O_1O_2 \times F\cos(\varphi - \alpha)$



D'autre part, le travail des forces capillaires est double, car il y a 2 surfaces ; il est donc égal à :

$$2Al.\ O_1O_2 \cos\varphi$$

l étant la longueur du pont PQ. Écrivons que ces deux travaux opposés sont égaux :

$$F\cos(\varphi - \alpha) = 2Al\cos\varphi$$

Cette équation étant vraie quelle que soit la direction du déplacement virtuel, c.à.d. l'angle φ, faisons :

$\varphi = \frac{\pi}{2}$; $\quad F\sin\alpha = 0$

Donc, comme $F \gtrless 0$, $\sin\alpha = 0$, et $\alpha = 0$.

Ainsi la traction est normale à l'élément rectiligne du contour. L'équation de l'équilibre est simplement :

$$F = 2Al.$$

Il s'ensuit que la force exercée par une seule surface sur la longueur l du contour est la moitié de la précédente :

$$f = \frac{F}{2} = Al.$$

On en tire:
$$A = \frac{f}{l}$$

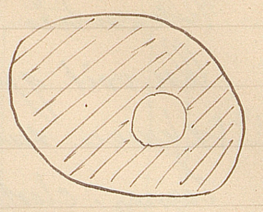
On voit que la constante capillaire est la force qui s'exerce sur l'unité de longueur d'un contour rectiligne : c'est ce qu'on appelle la tension superficielle du liquide. Pour l'eau en présence de l'air, $A = 80$ unités CGS (dynes par centimètre), pour le mercure: $A = 540$, et pour l'alcool: $A = 25{,}5$, toujours en présence de l'air.

Pour passer du cas d'un contour rectiligne au cas d'un contour courbe, on considère celui-ci comme un contour polygonal d'un grand nombre de côtés. On trouve ainsi que la force qui s'exerce sur chaque élément lui est normal et est proportionnelle à sa longueur. On remarquera d'ailleurs que la constante ~~a~~ capillaire ne dépend pas de la courbure ~~du contour~~ de la surface car à l'intérieur d'une sphère d'action la surface est toujours sensiblement plane. A est donc le même, que la surface ~~soit~~ du liquide soit courbe ou plane.

Si le contour de la surface libre est déformable, il tendra à prendre la forme circulaire, car c'est la figure d'équilibre d'un fil soumis à des forces normales proportionnelles à la longueur. Ainsi les côtés flexibles du

trapèze de la p. 194 prennent la forme d'arcs de cercle.

Si l'on pose un fil fermé sur une lame d'eau de savon, et que l'on crève celle-ci à l'intérieur du contour formé par le fil, celui-ci prend aussitôt une forme circulaire sous l'action de la tension superficielle (expérience de van der Mensbrugghe)

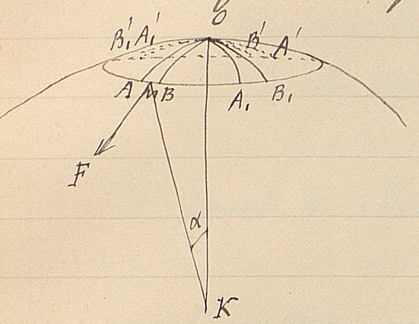


Une conséquence de la tension superficielle, c'est la variation brusque de la pression d'un côté à l'autre de la surface de séparation d'un liquide et d'un fluide, quand elle est courbe : la pression augmente quand on passe du côté de la convexité à celui de la concavité.

Pour le démontrer, considérons un liquide dont la surface, à l'état d'équilibre, soit convexe ; solidifions-en une calotte sur une épaisseur égale au diamètre de la sphère d'action. La tension superficielle qui s'exerce sur le pourtour de cette calotte l'appuie sur le liquide ; pour qu'il y ait équilibre, il faut donc que la pression soit plus grande du côté concave, c. à d. que la pression du liquide soit supérieure à celle du fluide.

Soit P cette dernière ; la pression du liquide sera P + p ; l'augmentation p s'appelle la pression capillaire. Nous allons établir (par une méthode due

à M. Athanase Dupré) une relation entre cette pression capillaire p et la courbure moyenne de la surface au point considéré O.



Du point O comme centre décrivons une sphère dont le rayon r soit infiniment petit par rapport aux rayons de courbure de la surface en ce point. Cette sphère coupe la surface suivant une courbe infiniment voisine d'un grand cercle; donc son périmètre est (à des infiniment petits près du 2ᵉ ordre) $2\pi r$, et son aire πr^2. La différence des pressions qui s'exercent sur les 2 faces de la calotte étant p, la force qui agit sur la calotte normalement en O et vers le côté convexe est. $p.\pi r^2$

Elle fait équilibre aux tractions exercées sur le pourtour de la calotte par la tension superficielle du liquide; nous appellerons ces forces antagonistes F, et f leurs projections sur la normale en O, c.à.d. leurs composantes efficaces: $p.\pi r^2 = \Sigma f.$

Pour évaluer Σf, menons par la normale ON 2n plans équidistants angulairement (n infiniment grand); ils découpent la circonférence de la calotte en 4n arcs infiniment petits, donc rectilignes, et d'ailleurs égaux

La longueur de chacun de ces arcs (AB) étant : $\frac{2\pi r}{4n}$,
la force qui agit sur lui est : $F = A\frac{2\pi r}{4n}$;
et elle est appliquée en son milieu M.

Menons la normale à la surface en M ; elle coupe ON au point K : on a (à des infiniment petits près) :

$$OK = KM = \rho$$

rayon de courbure de l'arc OA ou OM. Soit α l'angle OKM :

$$f = F\sin\alpha = F\alpha$$

α étant infiniment petit. D'autre part, OM = r ;
or :

$$r = \text{corde } OM = \text{arc } OM = \rho\alpha$$

Donc :

$$f = F\frac{r}{\rho} = \frac{2\pi r^2}{4n}\cdot\frac{A}{\rho}.$$

La force f F' qui s'exerce sur l'arc opposé A'B' a même projection f' sur ON, car le rayon de courbure ρ est le même pour l'arc OA' que pour l'arc OA :
donc :

$$f + f' = 2f = \frac{\pi r^2}{n}\cdot\frac{A}{\rho}.$$

Considérons maintenant les plans OA_1, OB_1, perpendiculaires aux plans OA, OB. Soit ρ' le rayon de courbure (différent de ρ, en général) de la surface dans le plan OA_1 (c.à.d. de l'arc OA_1). On trouvera de même, pour les arcs opposés A_1B_1, $A_1'B_1'$ compris entre ces 2 plans :

$$f_1 + f_1' = \frac{\pi r^2}{n}\cdot\frac{A}{\rho'} = 2f_1$$

et par suite, pour les 4 arcs AB, $A'B'$, A_1B_1, $A_1'B_1'$:

$$f + f' + f_1 + f_1' = \frac{A\pi r^2}{n}\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'}\right)$$

Or on sait que $\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho'}\right)$ est la courbure moyenne de la surface au point O : elle est constante ~~pour tous~~ quand on fait tourner autour de la normale le système des 2 plans rectangulaires AOA', $A_1OA'_1$. En particulier, $\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho_1}\right)$ est égale à la somme des deux courbures principales : $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$
R et R' étant les rayons de courbure principaux (maximum et minimum.) Et comme il y a n groupes de 4 arcs égaux, on trouve finalement (en mult. par n):

$$\Sigma f = A\pi r^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$$

Portons cette valeur de la résultante normale des tensions superficielles dans l'équation de l'équilibre :

$$p.\pi r^2 = \Sigma f$$

Il vient : $$p = A\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$$

Ainsi ~~l'augmentation~~ de pression capillaire ~~est~~ en un point est égale à la courbure moyenne en ce point multipliée par la constante capillaire.

19e leçon

Pour les liquides très mobiles (ou peu visqueux), tous les phénomènes de capillarité s'expliquent par les lois de l'Hydrostatique, quand on tient compte de la pression capillaire. En effet, ces lois ne sont pas altérées ni violées par le fait de la capillarité. Imaginons une surface

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

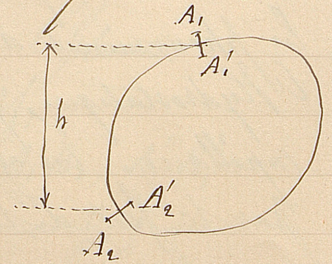
idéale S à l'intérieur d'un liquide en équilibre, et dont la distance à la surface libre soit supérieure au diamètre de la sphère d'action ; comme toutes les actions (moléculaires) se font équilibre en chacun de ses points, on pourra la déformer sans effectuer aucun travail. Or c'est là l'hypothèse fondamentale de l'Hydrostatique ; toutes les lois hydrostatiques sont donc compatibles avec la capillarité.

Par exemple, soient 2 points A et B à l'intérieur du liquide, tels que l'on puisse passer de l'un à l'autre par une ligne dont tous les points soient à une distance de la surface libre supérieure au rayon d'action ; la différence des pressions en ces 2 points sera proportionnelle à leur distance verticale h, suivant la formule connue :

$$p_1 - p_2 = Dgh$$

où D est la densité du liquide et g l'accélération de la pesanteur.

Considérons maintenant une masse d'huile en suspension dans l'eau alcoolisée, et supposons-la en équilibre. Prenons un point A_1 dans l'eau, et un point A_1' dans l'huile, sur la même normale à la surface de séparation, et à une distance un peu supérieure au



rayon d'action. La différence des pressions en ces 2 points (considérés comme infiniment voisins) est égale à la pression capillaire au point correspondant de la surface:

$$P_1 - P'_1 = p_1.$$

Prenons de même en une autre région 2 autres points A_2, A'_2 infiniment voisins et de part et d'autre de la surface; la différence des pressions sera encore égale à la pression capillaire au point correspondant:

$$P_2 - P'_2 = p_2.$$

Or, en vertu de la loi hydrostatique rappelée ci-dessus, on a d'une part: $P_2 - P_1 = Dgh$

et d'autre part: $P'_2 - P'_1 = D'gh$

la distance verticale de $A_1 A_2$ étant la même (h) que celle de $A'_1 A'_2$. D'ailleurs, la densité D' de l'huile est par hypothèse la même que la densité D de l'eau alcoolisée; on a donc: $P_2 - P_1 = P'_2 - P'_1$

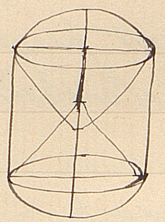
ou: $P_2 - P'_2 = P_1 - P'_1$.

c à d. $p_1 = p_2$.

Ainsi la pression capillaire est ~~partout~~ la même en tous les points de la surface de séparation. Il faut donc que sa courbure moyenne soit partout la même. Si la masse de huile est complètement entourée d'eau, elle doit prendre la forme sphérique, car la sphère est la

seule surface fermée dont la courbure moyenne soit constante. Si la surface n'est pas libre, elle aura une courbure moyenne constante, sauf au voisinage des solides avec lesquelles elle est en contact : car à une distance égale au rayon d'action interviennent les forces étrangères nées de l'attraction des solides sur le liquide. On obtient alors des surfaces ouvertes qui se terminent aux parois ou contours solides, et s'y raccordent avec des angles.

Par exemple, Plateau, en injectant au sein de l'eau alcoolisée une masse d'huile entre 2 anneaux parallèles, lui a donné juste le volume nécessaire pour que sa surface latérale fût parfaitement cylindrique. Les deux bases prennent alors la forme de calottes sphériques, et comme leur courbure moyenne doit être la même que celle de la surface cylindrique, leur rayon doit être le double de celui du cylindre (qui est celui des anneaux).



C'est ce qu'on vérifie en mesurant la courbure des calottes par leur hauteur. Plateau a vérifié la loi de Laplace dans une foule d'autres cas. Si par exemple on diminue la masse d'huile ou qu'on écarte les anneaux, la surface latérale se creuse, les bases s'aplatissent, et leur courbure

moyenne diminue dans le même rapport.

On peut répéter ces expériences sous une autre forme, plus commode, en tendant des lames minces ou des bulles d'eau de savon sur des armatures en fil de fer.

En effet, soit une bulle fermée de forme quelconque; soit P la pression à l'extérieur, P' la pression à l'intérieur; leur différence est égale au double de la pression capillaire, car il y a 2 surfaces, et comme elles ont même courbure, elles exercent la même pression capillaire aux mêmes points:

$$P' - P = 2p.$$

Or les pressions P et P' sont évidemment les mêmes en tous les points de la double surface; donc la pression capillaire et par suite la courbure moyenne est partout la même. Si la surface est ouverte (ce qui est le cas d'une lame simple), la pression étant la même sur les 2 faces, la pression capillaire et par suite la courbure moyenne est nulle en tous les points.

Si la surface est fermée et de plus libre elle prend, comme on sait, la forme sphérique. Il est alors facile de calculer la pression capillaire en fonction du rayon R de la sphère:

$$p = \frac{2A}{R}$$

Par suite:

$$P' - P = \frac{4A}{R}.$$

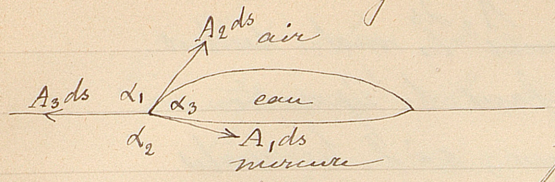
Ainsi la différence des pressions intérieure & extérieure

est en raison inverse du rayon de la ~~goutte~~ sphère. Si donc l'on souffle 2 bulles de savon inégales, et qu'on les mette en communication par un tube, on voit la plus petite se vider dans la plus grande (on remplit la petite de fumée.)

On peut aussi mettre une bulle en communication avec un manomètre à eau: on constate que la pression intérieure est supérieure à la pression atmosphérique en crevant la bulle; le manomètre descend aussitôt. (Expériences d'Henry et de Plateau.)

Plateau a conservé pendant plusieurs heures une bulle en communication avec un manomètre, et il a constaté que la pression intérieure et par suite la pression capillaire ne variait pas (le volume restant le même) Or la bulle s'amincit constamment, et les couleurs qu'elle présente permettent d'évaluer l'épaisseur de la lame d'eau. Plateau a trouvé que lorsque la bulle éclate, l'épaisseur est de $\frac{1}{8500}$ de millimètre. Or si le diamètre de la sphère d'action était supérieur ou égal à cette dimension la constante capillaire et par suite la pression changeraient quand l'épaisseur approcherait de cette limite. On en conclut que le rayon d'action est inférieur à $\frac{1}{17000}$ de millimètre.

Des angles de raccordement.



Soit une goutte d'eau sur un bain de mercure. Entre les 3 fluides en présence (air, eau, mercure) il y a 3 surfaces de séparation qui se raccordent suivant un contour fermé (nous supposons le plan du tableau normal à ce contour.) Le contour subit une traction de la part des 3 surfaces, et il est en équilibre sous ces 3 actions. Prenons un élément <u>ds</u> de ce contour (touchant le plan du tableau), entourons-le d'un cylindre ayant un rayon égal au rayon d'action, et solidifions ce petit cylindre (pour n'avoir pas à tenir compte des actions mutuelles des 3 fluides en contact.) La surface de séparation de l'eau et du mercure (constante capillaire A_1) exerce sur ce cylindre une traction $A_1 ds$; de même la surface de séparation de l'air et de l'eau exerce sur lui la traction $A_2 ds$, et celle de l'air et du mercure, la traction $A_3 ds$. Le cylindre est bien encore soumis à son poids et aux pressions intérieures des 3 fluides, mais ces actions, vu son petit volume, ~~sont~~ négligeables en comparaison des actions capillaires. Soient α_1 α_2 α_3 les 3 angles que font entre elles les 3 tensions superficielles (situées dans le plan du tableau); la condition d'équilibre du cylindre est:

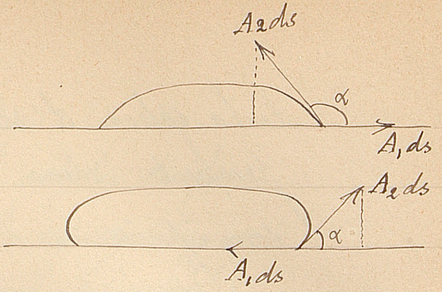
$$\frac{\sin\alpha_1}{A_1 ds} = \frac{\sin\alpha_2}{A_2 ds} = \frac{\sin\alpha_3}{A_3 ds}$$

Or les angles $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ sont précisément les angles dièdres que forment entre elles les 3 surfaces de séparation suivant leur intersection commune, c.à.d. les angles de raccordement. Ainsi les angles de raccordement doivent avoir leurs sinus proportionnels aux constantes capillaires des surfaces de séparation opposées (non contiguës). Pour construire géométriquement ces angles, il suffit de former ~~le~~ un triangle dont les côtés soient proportionnels à $A_1\ A_2\ A_3$; les angles opposés seront respectivement $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3$. Pour que cette construction soit possible, il faut, comme on sait, que chaque côté soit plus petit que la somme des deux autres; or cette condition n'est pas toujours remplie par les 3 constantes capillaires; dans ce cas (assez fréquent), il n'y a pas d'équilibre possible entre les tensions superficielles. Par exemple, si l'on met une goutte d'huile sur de l'eau, la constante capillaire de l'air et de l'eau étant supérieure à la somme de celles de l'air et de l'huile et de l'huile et de l'eau, le contour de la goutte est étiré en tous sens et la goutte s'étale sur l'eau jusqu'à ce que son épaisseur devienne à peu près égale au diamètre

de la sphère d'action. Les couleurs des lames minces, que présente alors la couche d'huile, permettent d'évaluer son épaisseur : elle est encore de l'ordre du $\frac{1}{10000}$ de millim.

Étudions maintenant les angles de raccordement entre un solide, un liquide et un fluide (ex: verre, eau, air.) Supposons que le solide ait une surface plane horizontale, et considérons une goutte de liquide posée sur cette surface. Si les forces capillaires dues au contact du liquide et du solide sont dirigées vers l'intérieur du liquide, sa surface tend à être minima, et par suite le contour sera tiré en dedans. Si au contraire les forces capillaires sont dirigées vers l'extérieur (vers le solide), la surface de contact tend à s'agrandir, et par suite le contour sera tiré en dehors. Dans les deux cas, le contour est soumis à une traction centripète ou centrifuge, résultante des actions capillaires entre le solide et le liquide et entre le solide et le fluide ambiant (air), et dirigée dans le plan de contact normalement au contour. Soit A, ds la force qui s'exerce sur l'élément ds du contour.

D'autre part, soit A_2 la constante capillaire du liquide et du fluide (de l'eau et de l'air.) La surface de séparation de l'eau et de l'air exerce sur l'élément ds du contour la traction A_2 ds. Ces 2 tractions, n'étant pas directement



opposés ne peuvent pas se faire équilibre ; mais le contour ne peut naturellement pas quitter la surface du solide, ce qui constitue une liaison qui ne lui permet que de glisser dans le plan (On pourrait faire intervenir la force de liaison, mais, comme elle est normale au plan, elle ne fait que neutraliser la composante verticale de $A_2\,ds$.)

Pour trouver la condition d'équilibre, écrivons que les projections des 2 forces sur le plan doivent être égales : Soit α l'angle de raccordement du liquide et du solide <u>dans l'air</u> :

$$A_1\,ds + A_2\,ds \cos\alpha = 0$$

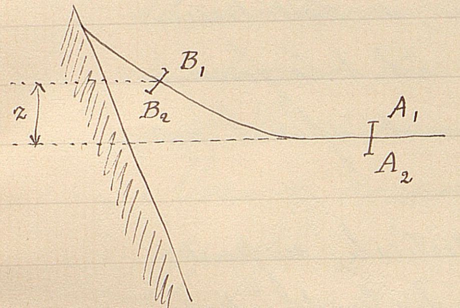
d'où :

$$\cos\alpha = -\frac{A_1}{A_2}$$

On voit que $\cos\alpha$ est positif ou négatif suivant que la force $A_1\,ds$ est dirigée vers l'intérieur ou vers l'extérieur. L'angle de raccordement <u>dans l'air</u> est aigu ou obtus suivant les cas, c.à.d. suivant la nature des 3 corps en présence, et surtout de leurs surfaces. [La formule précédente ne peut se vérifier par expérience, comme celle des 3 fluides, parce que la constante A_1 n'est pas mesurable.] Ainsi l'angle de raccordement est uniquement déterminé par la nature des 3 corps, et ne dépend pas de leur position. Mais la moindre altération d'une des surfaces suffit à modifier la valeur de A_1 et par

conséquent à altérer l'angle de raccordement. Aussi emploie-t-on des corps extrêmement purs et propres pour mesurer les angles de raccordement.

Considérons maintenant, dans un vase plein de liquide, une paroi inclinée sur l'horizon ; la surface libre est plane vers le milieu du vase, mais elle ne peut rester plane jusqu'au bord, car en général l'angle qu'elle fait avec la paroi n'est pas égal à l'angle de raccordement ; elle se recourbe en haut ou en bas suivant la valeur de l'angle de raccordement. Pour savoir quelle forme elle prend, il faut trouver l'équation différentielle de la surface libre au voisinage de la paroi solide.



Prenons pour plan des xy la surface libre plane au milieu du vase ; soient A_1, A_2 2 points près de part et d'autre de cette surface, l'un en face de l'autre, à une distance un peu supérieure au diamètre de la sphère d'action : la surface libre étant plane, la pression est la même des 2 côtés, à savoir la pression atmosphérique P. Cette pression règne en vertu des lois de l'Hydrostatique dans tout le plan des xy. Prenons de même les points B_1 et B_2 de part et d'autre de la surface libre recourbée : B_1

étant dans la concavité, la pression y est plus grande qu'en B_2, et la différence est égale à la pression capillaire au point correspondant de la surface. La pression en B_1 étant P, la pression en B_2 est $(P-p)$. Soit z la hauteur verticale des points $B_1 B_2$ au-dessus du plan des xy ; on a, en vertu des lois hydrostatiques, l'égalité :

$$P - p + Dgz = P$$

d'où :

$$p = Dgz = A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

Telle est l'équation différentielle de la surface libre : en effet, la courbure moyenne s'exprime en fonction des dérivées premières et secondes de z par rapport à x et y. Pour intégrer cette équation, on doit tenir compte des conditions aux limites, c.à.d. de la forme de la paroi et de l'angle de raccordement spécial au liquide et au solide considérés.

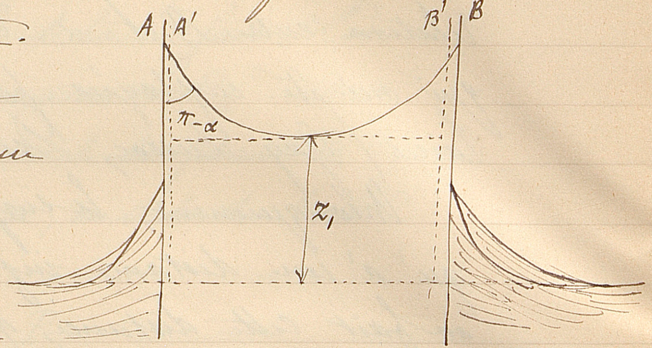
Dans le cas d'une paroi plane et verticale, on peut calculer la dépression ou l'élévation des bords (par rapport au plan xy) en fonction de l'angle α et de la constante capillaire A. On obtient ainsi une relation entre A et α. De même, quand on étale sur une plaque de verre horizontale et plane une goutte de liquide assez grande pour que sa surface libre soit

plan au milieu, l'épaisseur de la goutte est fonction de α et de A, et l'on peut la mesurer; on a encore une relation entre A et α. Telles sont les principales méthodes qui ont été employées pour évaluer les constantes capillaires (Gay-Lussac, Desains, Danger, Lippmann).

Théoriquement, la surface libre ne devient plane qu'à une distance infinie de la paroi solide; mais en fait cette distance, quoique ~~sensible~~, est assez petite, soit $\underline{a}$. Si la distance de 2 parois est moindre que $2a$, la surface libre ne sera plane nulle part; si l'angle de raccordement (dans l'air) est obtus, la surface sera concave et s'élèvera au dessus du niveau; si l'angle de raccordement est aigu, elle sera convexe et s'abaissera au-dessous du niveau. On peut déterminer la relation entre la distance des parois et la ~~hauteur~~ dénivellation. Nous ne donnerons de ce problème qu'une solution approchée.

Soient 2 lames planes verticales et parallèles, A, B, à la distance $\underline{d}$. Pour éliminer l'attraction du solide sur le liquide, menons en dedans 2 plans A', B' parallèles à A, B à une distance égale au rayon d'action, et considérons seulement la colonne liquide comprise entre A' et B'. La distance de ces 2 plans est encore d; soit $\underline{l}$ leur largeur

horizontale. Évaluons les forces qui agissent sur la masse de liquide comprise entre les 2 lames, et exprimons que leur résultante est nulle.



Cette masse subit d'abord sur sa base la pression atmosphérique (dirigée vers le haut) : $-Pdl$ (dl étant la surface de base). Mais elle subit ~~la~~ sur sa surface libre la pression atmosphérique, dont la résultante verticale (dirigée vers le bas) est égale à $+Pdl$. Ces 2 pressions se détruisent donc. Il reste : le poids Π du liquide et la traction exercée sur le ~~pourtour~~ contour de la surface libre sous l'angle $(\pi-\alpha)$, α étant l'angle de raccordement : la composante verticale est : $Al\cos(\pi-\alpha) = -Al\cos\alpha$, et on doit la doubler, puisqu'il y a 2 côtés. On a ainsi l'équation :

$$\Pi = -2Al\cos\alpha$$

Pour évaluer le poids Π, menons un plan horizontal (z_1) tangent à la surface libre : soit p le poids du ménisque concave ainsi détaché ; le reste est un parallélépipède rectangle de base dl et de hauteur z_1, dont le poids est $Dgdlz_1$. Il vient finalement :

$$p + Dgdlz_1 = -2Al\cos\alpha$$

d'où :

$$z_1 = -\frac{2A\cos\alpha}{Dgd} - \frac{p}{Dgdl}$$

Si, au lieu de 2 lames parallèles, on considère un tube cylindrique dont d est le diamètre, on trouve :

$$z_1 = -\frac{4A\cos\alpha}{Dgd} - \frac{4p}{Dg.\pi d^2}$$

Le 1er terme est doublé ; le 2e terme conserve la même forme, la surface de base étant $\frac{\pi d^2}{4}$ au lieu de dl.

Nous avons établi ces formules pour le cas où le liquide monte dans le tube capillaire ; quand il descend, on retrouve les mêmes formules, où z_1 désigne la dépression du sommet du ménisque (convexe) et où p est le poids du liquide qui remplirait l'intervalle entre ce ménisque et le plan tangent horizontal (supérieur).

Plus le tube est étroit, plus le poids du ménisque est négligeable en comparaison du 1er terme. Si on le néglige, on trouve une loi approchée, découverte expérimentalement par Borelli (1670) Newton (1704) Jurin (1718) : à savoir que la dénivellation (z_1) est en raison inverse du diamètre du tube (d.)

Newton remarqua aussi (avec la même approximation) que l'ascension dans un tube est double de l'ascension entre 2 lames dont l'écart est égal au diamètre du tube.

Gay-Lussac a étudié de plus près la capillarité. Pour éliminer l'angle de raccordement, il aspirait le liquide jusqu'en haut du tube, de façon à mouiller celui-ci.

Le liquide se mouvait nonplus dans un tube solide mais dans une gaîne du même liquide, desorte que l'angle de raccordement était de 180°. La surface libre était alors une hémisphère, et le poids du ménisque était facile à calculer. Gay-Lussac a obtenu la formule suivante (r rayon du tube):

$$\left(z_1 + \frac{r}{3}\right) r = \frac{2A}{Dg}$$

Gay-Lussac a inventé le cathétomètre pour mesurer avec précision les dénivellations.

Desains a employé des tubes plus larges, où le ménisque avait une forme ellipsoïdale; pour mesurer exactement la différence de niveau il prenait pour vase une soucoupe pleine par-dessus bord, desorte qu'il pouvait viser directement le niveau au lieu de le repérer avec une aiguille, comme Gay-Lussac.

M. Quet a employé des tubes encore plus larges, et a calculé le poids du ménisque en intégrant l'équation différentielle de la surface, ce qui ~~est~~ donne des résultats tout à fait exacts.

M. Brunner et M. Wolf ont étudié les constantes capillaires. La constante capillaire diminue quand la température s'élève. L'angle de raccordement aussi; il devient égal à 90° quand le liquide atteint son point critique.

20e leçon

Nous allons justifier la formule de Gay-Lussac. Remarquons d'abord que la surface du ménisque (concave ou convexe) ne peut pas être rigoureusement sphérique; en effet, d'après la formule (p. 212):

$$Dgz = A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

la courbure moyenne est proportionnelle à l'ordonnée z, et par conséquent variable. Mais plus le tube est fin, plus la hauteur du ménisque est petite par rapport à la hauteur d'ascension z_1; ~~par suite~~ alors tous les z tendent à être égaux, et la courbure moyenne tend par suite à devenir uniforme. La surface libre, dans un tube très fin, est donc très voisine d'une demi-sphère, car c'est une surface de révolution, de courbure moyenne constante, et tangente aux parois du tube. Si l'on suppose que le ménisque est un hémisphère, on peut aisément calculer son poids:

$$p = Dg\left(\pi r^3 - \frac{2}{3}\pi r^3\right) = \frac{1}{3} Dg\pi r^3$$

et la formule générale (p. 215) devient, en faisant $\alpha = \pi$ et $d = 2r$:

$$z_1 = \frac{2A}{Dgr} - \frac{1}{3}\frac{Dg\pi r^3}{Dg\pi r^2} = \frac{2A}{Dgr} - \frac{r}{3}$$

d'où:

$$z_1 + \frac{r}{3} = \frac{2A}{Dgr} \qquad \text{ou} \qquad r\left(z_1 + \frac{r}{3}\right) = \frac{2A}{Dg}$$

Pour un même liquide, A et D étant les mêmes,

le second membre ~~doit~~ se réduit à une constante, donc le premier doit aussi être constant. C'est la loi que Gay-Lussac a vérifiée pour l'eau et l'alcool.

Cette formule fournit une méthode pour mesurer la constante capillaire A au moyen de la hauteur d'ascension (ou de dépression) d'un liquide dans un tube capillaire de diamètre connu. L'eau est, après le mercure, le liquide qui a la plus grande tension capillaire.

La théorie précédente permet de calculer les corrections capillaires à effectuer dans les mesures barométriques, manométriques, etc. Dans la théorie du baromètre, on suppose que la pression au sommet de la colonne de mercure est nulle (vide absolu), et qu'en un point infiniment voisin de la surface libre la pression est infiniment petite. Pour que cela soit vrai, il faut que la surface libre soit plane en partie, ce qui n'a lieu que dans des tubes de 2 centimètres de diamètre au moins. Dans les tubes plus étroits, la surface libre est courbe, et les points situés au-dessous (à une distance supérieure au rayon d'action) subissent ~~la~~ une pression capillaire proportionnelle à la dépression de la surface en chaque point, suivant la formule: $p = Dgz$.

La distribution des pressions est donc la même que si la surface libre était plane et à la hauteur h au dessus du sommet du ménisque, h étant déterminé par la formule :

$$h = \frac{A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)}{Dg}$$

h s'appelle la dépression capillaire. C'est la quantité qu'il faut ajouter à la hauteur barométrique observée pour avoir la pression vraie.

Pour effectuer cette correction, on admet que la surface libre est une calotte sphérique, et l'on détermine son rayon en mesurant le diamètre du tube et la flèche du ménisque convexe : on substitue ce rayon à R_1 et R_2 dans la formule ci-dessus. D'ailleurs, on a des tables qui donnent la correction capillaire correspondant aux différentes valeurs du diamètre et de la flèche.

Pour un même tube barométrique, la correction capillaire est toujours la même. Mais quand on veut ~~mesurer~~ évaluer la ~~flèche du~~ hauteur avec précision, il faut donner de petits coups au baromètre : en effet, il y a une adhérence du mercure au verre qui produit un frottement au départ, de sorte que le ménisque, dont le pourtour reste collé au tube, se bombe ou s'aplatit, ce qui modifie la pression capillaire ; il faut quelques petits chocs pour lui rendre sa forme normale, correspondant

à la correction calculée une fois pour toutes.
— Les lois de la capillarité expliquent encore la suspension d'une colonne de mercure dans un tube vertical ouvert aux deux extrémités, et terminé en bas par une pointe capillaire conique. En effet, le ménisque inférieur est beaucoup plus courbé que le ménisque supérieur, et exerce par suite sur le liquide une pression p beaucoup plus grande que la pression p' du ménisque supérieur. Soit P la pression atmosphérique; la pression supportée par un élément de surface voisin du ménisque supérieur est $P+p'$; par un élément voisin du ménisque inférieur, $P+p'+Dgh$ (h étant la distance verticale des 2 ménisques). Or celle-ci doit être égale à la pression contraire (de bas en haut) : $P+p$. La condition d'équilibre est donc :

$$P+p'+Dgh = P+p$$

ou

$$Dgh = p-p'.$$

Si l'on augmente h, comme p' ne varie pas (le tube étant calibré), p doit augmenter. En effet, le ménisque inférieur descend, et comme le tube se rétrécit, sa courbure augmente et par suite sa pression. Si l'on augmente toujours h, le mercure finira par dépasser l'extrémité ~~[illegible]~~ de la pointe et s'écoulera goutte à goutte.

Cela aura lieu quand $(Dgh + p')$ dépasse la pression capillaire correspondant à la courbure de la sphère ayant même diamètre que l'orifice inférieur du tube; en effet, c'est la pression capillaire maxima qui puisse s'exercer sur l'extrémité inférieure de la colonne liquide. Dès que le mercure a dépassé cette position (hémisphère ayant pour base l'orifice capillaire), la courbure et la pression capillaire diminuent, et la goutte finit par tomber.

Si l'on remplace le mercure par un liquide qui mouille le tube, l'équilibre ne peut être atteint tant que le liquide ne dépasse pas l'orifice inférieur. En effet, les surfaces libres étant concaves, leurs pressions capillaires p et p' s'exercent en sens inverse de la pression atmosphérique (vers l'extérieur), et la condition d'équilibre devient:

$$P - p' + Dgh = P - p$$

ou:

$$Dgh = p' - p$$

ce qui est impossible, attendu que $p > p'$.

Mais si le liquide dépasse l'orifice, il y formera un ménisque convexe dont la pression p s'ajoutant à la pression atmosphérique pourra équilibrer la pression hydrostatique; la condition d'équilibre pourra être remplie:

$$Dgh = p + p'.$$

Si la hauteur h augmente, p augmentera jusqu'au maximum défini plus haut ; si h dépasse cette limite, il se forme ~~des~~ une goutte qui enfle et se détache.

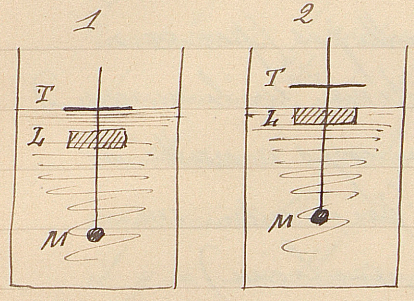
— La capillarité explique encore les phénomènes où la surface libre d'un liquide exerce une traction sur les corps qui y flottent, notamment sur les aréomètres, densimètres, etc.

Soit un densimètre en équilibre dans un liquide qui le mouille ; supposons que la tige est entièrement mouillée, de sorte que l'angle de raccordement est de 180°. La surface du liquide exerce une traction sur la gaine liquide adhérente à la tige. Soit l le périmètre de la tige, A la constante capillaire (tension superficielle) ; la résultante des forces de traction (supposées verticales) est Al. Elle s'ajoute au poids Π de l'instrument pour faire équilibre à la poussée hydrostatique :

$$\Pi + Al = DgV$$

V étant le volume immergé. Cette action altère notablement les indications du densimètre : ainsi pour 2 liquides de même densité, mais dont les constantes capillaires sont inégales, les indications seront différentes : le densimètre s'enfoncera davantage dans celui dont la constante capillaire est la plus grande.

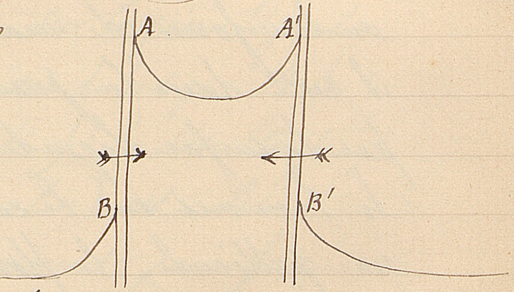
Il suffit de changer la nature de la surface libre pour manifester cette différence. Soit un aréomètre en équilibre dans l'eau; si l'on verse ~~de l'éther~~ à la surface de l'eau une mince couche d'éther (constante capillaire bien moindre), on voit l'instrument remonter.



Autre forme de cette expérience: Un flotteur composé d'une masse pesante M, d'un bouchon de liège L et d'une toile métallique T est en équilibre dans la position 2; on l'enfonce de manière à mouiller la toile métallique; il reste dans la position 1, à cause des tractions exercées par la surface liquide sur tous les fils de la toile métallique. Si l'on verse sur l'eau quelques gouttes d'éther formant une pellicule, le flotteur remonte à la position 2: la tension superficielle ayant diminué ne suffit plus à équilibrer la poussée hydrostatique.

Pour que les indications des densimètres soient comparables entre elles, il faut que les instruments soient de même forme, et de plus, que la ~~tension superficielle~~ constante capillaire des liquides soit fonction de leur densité, de sorte qu'à la même densité corresponde toujours la même tension capillaire. C'est ce qui arrive pour les alcoomètres et les saccharimètres.

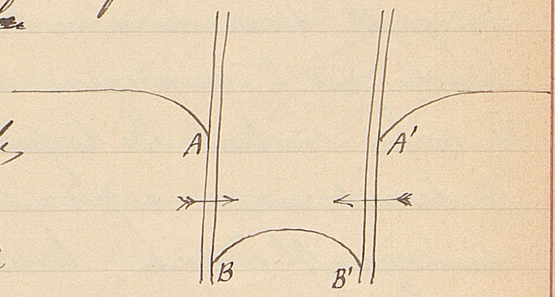
— La capillarité produit encore des attractions et des répulsions apparentes entre des corps flottant sur un liquide ; elles ont été étudiées par Mariotte et par Monge. Il y a attraction entre 2 corps mouillés par le liquide (par ex. entre un bouchon et une lame de verre sur l'eau) et entre 2 corps que le liquide ne mouille pas (par ex. entre une bille de verre et une baguette de verre sur le mercure.) Il y a au contraire répulsion entre un corps mouillé et un corps non mouillé par le liquide (par ex entre un bouchon et une lame de verre suiffée, sur l'eau.)



Considérons 2 lames parallèles verticales mouillées par le liquide où elles plongent. Au-dessus de A, A', leurs 2 faces étant dans l'air, les pressions de part et d'autre s'équilibrent ; de même au-dessous de B, B', leurs 2 faces étant dans le liquide. Mais en un point situé entre A et B, la pression extérieure est la pression atmosphérique P, tandis que la pression intérieure (au sein du liquide soulevé) est : P − Dgz, z étant la hauteur du point considéré au-dessus de la surface libre plane. La différence des pressions contraires est Dgz, dirigée vers l'intérieur : la résultante de ces forces pousse les lames l'une vers l'autre.

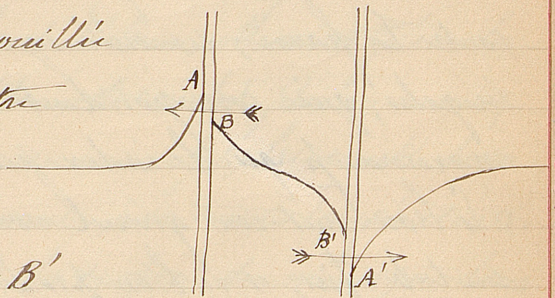
On remarquera que cette résultante est indépendante de la valeur de P ; aussi observe-t-on la même attraction dans le vide. On peut dire qu'elle est due à la pression négative — Dgz exercée par le liquide sur les 2 lames entre lesquels il monte, pression proportionnelle à la hauteur z (comme les pressions positives, au-dessous du niveau libre du liquide.) ~~libre~~

Dans le cas de 2 lames non mouillées par le liquide, il y a évidemment un excès de pression de l'extérieur à l'intérieur, mesuré encore par Dgz,



z étant la distance de chaque point de la surface au dessous du niveau libre du liquide.

Examinons enfin le cas où la lame AB est mouillée et où la lame A'B' n'est pas mouillée par le liquide. Le calcul montre qu'entre elles la surface du liquide prend la forme BB', B étant au-dessous de A et B'



au-dessus de A' (avec un point d'inflexion au niveau de la surface libre plane.) Dans ces conditions, la lame AB subit entre A et B une pression de l'air ~~ou~~ au liquide, c à d.

vers l'extérieur, et la lame A'B' subit (entre B' et A') une pression du liquide à l'air, c.à.d. encore vers l'extérieur. Il en résulte qu'elles s'éloignent l'une de l'autre comme si elles se repoussaient.

Nous avons vu que les ménisques subissent dans un tube capillaire un frottement au départ. Soit une goutte d'eau dans un tube capillaire; elle est limitée par 2 ménisques concaves de même courbure. Si la pression en

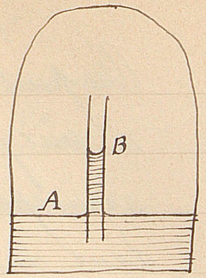
A devient un peu supérieure à la pression en B, le ménisque A se creuse, le ménisque B s'aplatit, de telle sorte que la résultante des pressions capillaires équilibre l'excès de pression. Si la pression en A devient trop forte, l'index finit par se déplacer vers B, mais il garde sa forme en vertu du frottement contre la paroi; ses ménisques conservent des courbures inégales, qui correspondent à la différence de pression maxima p que l'index peut supporter sans se déplacer. Si l'on met un grand nombre d'index semblables dans un tube fin, et si l'on produit un excès de pression $P = np$ d'un côté de la file, les n premiers index se déplaceront (de moins en moins) de façon à répartir entre eux la différence de pression, et le $(n+1)^e$ restera immobile.

On peut ainsi maintenir enfermé dans un ballon un gaz à une pression notablement supérieure à la pression atmosphérique, au moyen d'un chapelet d'index dans un tube long et fin (Jamin).

Ce phénomène explique que le passage brusque de l'air comprimé à l'air libre puisse être mortel. En effet, l'air comprimé étant dissous en plus grande quantité dans le sang, une décompression brusque produit un dégagement de bulles gazeuses dans toute la masse du sang; ces bulles venant à obstruer en grand nombre les vaisseaux capillaires y arrêtent la circulation.

La capillarité exerce une influence sur la force élastique des vapeurs en présence de leur liquide. La force élastique maxima des vapeurs est calculée pour le cas où la surface libre du liquide est plane. Mais, selon une remarque de Lord Kelvin, elle n'est plus la même quand la surface libre est [courbe] plus ou moins].

Considérons en effet, dans un vase clos, l'ensemble d'un liquide et de sa vapeur saturante, à la même température. Soit A la surface libre, B la surface du ménisque dans un tube capillaire où le liquide monte à la hauteur h. Si la température est uniforme, le système est en équilibre, et cela, en vertu du principe de Clausius (p. 106) En effet,



si le liquide distillait de B en A, par exemple, il prendrait de la chaleur en B pour s'évaporer, et en céderait en A en se condensant. B serait donc plus froid que A, et, le système restant à l'état initial, il y aurait passage de chaleur d'un corps froid sur un corps chaud, ce qui est contraire au principe de Clausius.

Soit F_0 la force élastique maxima de la vapeur en A; et F sa force élastique maxima en B, au contact de la surface courbe du ménisque. F est différente de F_0; car à la différence de hauteur h correspond une différence de pression égale à $\Delta g h$, Δ étant la densité (supposée constante) de la vapeur: $F_0 = F + \Delta g h$.

D'autre part, en considérant la colonne liquide soulevée, (de densité D) et en tenant compte de la pression capillaire: $p = A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, on a l'égalité:

$$F + A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) + Dgh = F_0$$

Rapprochons ces 2 équations:

$$\Delta g h = F_0 - F = Dgh + A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

On en tire:

$$h = \frac{A}{g} \cdot \frac{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}{D - \Delta}$$

d'où:

$$F_0 - F = A\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \frac{\Delta}{D - \Delta}$$

On voit que la différence des tensions maxima (à une même température) est proportionnelle à la courbure de la surface libre.

Ce fait explique le phénomène de la surchauffe des liquides au-dessus de leur point d'ébullition. On sait que si l'on purge un liquide des bulles de gaz qu'il contient, on élève son point d'ébullition, et cela d'autant plus qu'il est mieux purgé de gaz, c.à.d. que les bulles qui subsistent sont plus petites.

Considérons donc une bulle d'air très petite (par exemple) adhérente à la paroi. Cherchons à quelle condition elle peut s'enfler; ce sera la condition de l'ébullition. La pression intérieure de la bulle est la somme de la pression x de l'air et de la force élastique F de la vapeur saturante qu'elle contient. Elle fait équilibre à la pression atmosphérique P augmentée de la pression hydrostatique (soit D la densité du liquide, h sa hauteur au-dessus de la bulle) et de la pression capillaire p :

$$F + x = P + Dgh + p$$

Soit V le volume de la bulle, et v le volume de la masse d'air qu'elle contient, ramenée à la pression atmosphérique.

$$Pv = Vx \qquad \text{(loi de Mariotte)}$$

ou

$$Pv = V(P + Dgh + p - F)$$

L'ébullition se produit quand V augmente indéfiniment,

la masse de vapeur contenue dans la bulle devenant ~~peu~~ immensément grande par rapport à la masse d'air; c'est-à-dire que V est infiniment grand par rapport à v. Pour cela, il faut qu'on ait :

$$P + Dgh + p - F = 0.$$

Telle est la condition pour que l'ébullition ait lieu.

Quand les bulles sont grosses et nombreuses (dont il y en a près de la surface), p et Dgh sont négligeables; on a donc simplement : $P = F$

La force élastique de la vapeur est égale à la pression atmosphérique; c'est en effet à cette valeur de la tension que correspond le point d'ébullition normal.

Mais si les bulles sont très petites, il faut tenir compte de la pression capillaire due à leur courbure (et par suite inversement proportionnelle à leur rayon):

$$F = P + p$$

D'autre part, pour une même température, la force élastique maxima est d'autant plus petite que la courbure de la surface (ou la pression capillaire p) est plus grande (p. 228).

Pour ces deux raisons, la force élastique F nécessaire pour produire l'ébullition ~~est plus grande~~ correspond à une température plus élevée, c.à.d. que le point d'ébullition s'élève.

Ce phénomène ne se produit pas seulement pour l'ébullition

mais pour toute production d'un gaz au sein d'un liquide. Par exemple, M. Gernez a trouvé que l'eau oxygénée se décompose rapidement quand on y fait passer un courant d'air : cela tient à ce que les bulles d'air favorisent le dégagement de l'oxygène qui tend à se dissocier ; l'eau oxygénée est dans un état analogue à la surébullition. De même encore, tout dégagement de gaz dans les électrolyses suppose la présence de bulles d'air : les gaz produits par l'électrolyse se dissoudraient dans le liquide s'ils ne rencontraient des bulles d'air qu'ils enflent progressivement et qui finissent par venir crever à la surface.

Table des Matières.

Cours de thermodynamique

Introduction. Définition du travail Page 1.
Définition de la température 4.
Définition de la quantité de chaleur. Calorimétrie. 11.
Formules des coefficients thermiques. 21.
Transformations 25.
Des chaleurs spécifiques 27.
Chaleurs spécifiques des gaz : $\frac{C}{c}$. 32.
Principe de l'équivalence. Définition de l'énergie. 51.
Vérifications expérimentales du principe ; détermination de J. 62.
Définition générale de l'énergie 77.
Principe de l'énergie (en général) 82.
Historique 87.
Des transformations ; cycles 90.
Transformations réversibles 96.
Rendement 103.
Principe de l'entropie (Carnot, Clausius) 105.
Définition de la température thermodynamique 112.
Théorème de Clausius 119.
Définition de l'entropie 122.

Formules de Clapeyron Page 132.
Du sens des transformations irréversibles 143.
Gaz et vapeurs ; loi de Joule 151.
Vapeurs saturantes 166.
Des moteurs thermiques ; coefficient économique. 173.
Régénérateurs. Machines à air.

De la capillarité 188.
Constante capillaire ou tension superficielle 195.
Pression capillaire 199.
Angles de raccordement 207.
Ascension et dépression capillaires 213.
Attraction et répulsion capillaires ; divers 222.

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

1-10